

***Entwicklung innovativer 2D-Vertikal-Heterostruktur-Multischichten,  
umweltschonend hergestellt aus Elementen und Verbindungen der  
III.- sowie IV.- und V.- Hauptgruppe im flüssigen Zustand  
- Strukturen, physikalische Eigenschaften, Anwendungen -***

**Inauguraldissertation**

zur

Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften  
(Doctor rerum naturalium - Dr. rer. nat.)**

der

Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Greifswald

vorgelegt von

**Sebastian Runde**

geboren am 07. Dezember 1982

in Heiligenstadt

- Greifswald, 2020 -

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. Gerald Kerth

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Christiane A. Helm

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Werner A. Goedel

Tag der Promotion: 25.09.2020

*Diese Arbeit widme ich meinen Kindern*

***Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und mit [Runde1] ausgewiesen.***





# Inhaltsverzeichnis

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| I.    | Wissenschaftliche Beiträge .....   | 5   |
| II.   | Abkürzungs- und Symbolverzeichnis .....  | 8   |
| III.  | Abbildungsverzeichnis .....  | 11  |
| IV.   | Literaturverzeichnis .....   | 16  |
|       |  |     |
| 1.    | Motivation und Stand der Forschung .....   | 25  |
| 2.    | Ziel dieser Arbeit und Inhaltsübersicht .....  | 30  |
| 3.    | Materialien, experimentelle Techniken und allgemeine Grundlagen .....  | 33  |
| 3.1   | Materialien .....  | 33  |
| 3.2   | Optische Mikroskopie .....   | 33  |
| 3.3   | Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....   | 34  |
| 3.4   | UV/Vis/NIR – Spektroskopie .....   | 36  |
| 3.5   | Elektrische Leitfähigkeitsmessung (DC) .....   | 37  |
| 3.6   | Hall – Effekt – Messung .....  | 40  |
| 3.7   | Röntgenreflexion (XRR) .....   | 42  |
| 3.8   | Röntgendiffraktion (XRD) .....   | 50  |
| 3.9   | Sensorik .....   | 53  |
| 4.    | Resultate und Diskussion .....   | 55  |
| 4.1   | Herstellung ultradünner 2D-Vertikal-Heterostruktur-Multischichten<br>(2D-VHML) mittels der Methode „induzierte Filmkontraktion nach<br>erzwungener Benetzung (iFCaFW)“ ..... | 55  |
| 4.1.1 | Materialeigenschaften als Voraussetzung für die Methode iFCaFW.....  | 55  |
| 4.1.2 | Produzierte Multischichten .....   | 57  |
| 4.1.3 | Herstellung ultradünner Multischichten aus Metall und Metall(hydr)oxid.....  | 58  |
| 4.1.4 | Nachbereitung der angefertigten Multischichten für die elektrischen<br>Leitfähigkeitsmessungen .....   | 66  |
| 4.2   | Untersuchungen an verschiedenen 2D-VHML aus Gallium sowie<br>binären und ternären Zusammensetzungen mit Galliumanteil .....  | 69  |
| 4.2.1 | Gallium (Ga) .....   | 69  |
| 4.2.2 | Diskussion zum Metallischen Glas .....   | 83  |
| 4.2.3 | Schlussfolgerung .....   | 84  |
| 4.2.4 | Binäre Zusammensetzung:<br>Gallium-Indium (GaIn(1:1)) .....  | 86  |
| 4.2.5 | Ternäre Zusammensetzungen: .....   | 91  |
|       | i) Gallium-Indium-Zinn (GaInSn(7:2:1)) .....   | 91  |
|       | ii) Gallium-Indium-Bismut (GaInBi(x:y:z)) .....  | 96  |
| 4.2.6 | Schlussfolgerung.....  | 104 |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 4.3       | Untersuchungen an verschiedenen 2D-VHML aus binären<br>Zusammensetzungen ohne Galliumanteil .....                               | 105        |
| 4.3.1     | Indium-Zinn (InSn(1:1)), Indium-Bismut (InBi(6:4)),<br>Bismut-Zinn (BiSn(7:3)) .....  | 105        |
| 4.3.2     | Schlussfolgerung .....  | 115        |
| 4.4       | Herstellung und Untersuchungen von photoaktiven 2D-VHML aus<br>Bismut (Bi) .....  | 116        |
| 4.4.1     | Stand der Forschung bezüglich dünner Bismutschichten .....  | 116        |
| 4.4.2     | Halbleiterphysikalische Grundlagen .....  | 118        |
| 4.4.3     | Röntgenographische Untersuchungen an 2D-VHML aus Bismut .....   | 133        |
| 4.4.4     | Elektrische Untersuchungen an 2D-VHML aus Bismut .....  | 142        |
| 4.4.5     | Optische Untersuchungen an 2D-VHML aus Bismut .....   | 157        |
| 4.4.6     | Untersuchungen der Temperatur- und Luftfeuchte - Sensitivität an<br>2D-VHML aus Bismut .....                                    | 164        |
| 4.4.7     | Untersuchungen der Beleuchtungsempfindlichkeit an 2D-VHML aus<br>Bismut .....   | 169        |
| 4.4.8     | Darstellung der Anwendung von 2D-VHML aus Bismut als<br>Fotowiderstand .....  | 174        |
| 4.4.9     | Schlussfolgerung .....  | 178        |
| <b>5.</b> | <b>Zusammenfassung und Reflexion der Resultate .....</b>  | <b>181</b> |
| 5.1       | Struktur und optische sowie elektrische Eigenschaften der 2D-VHML.....  | 181        |
| 5.2       | Vergleich der Struktur und sämtlicher physikalischer Eigenschaften in<br>Bezug zu diversen Anwendungsgebieten der 2D-VHML ..... | 187        |
| <b>6.</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>  | <b>190</b> |
| <b>V.</b> | <b>Anhang .....</b>   | <b>197</b> |
| A1        | Grenzflächen Glassubstrat - flüssiges Metall - Luft am Beispiel Gallium .....   | 198        |
| A2        | Aufbau der Substrathalterung .....  | 199        |
| A3        | Bildstatistik zur Belegungsdichte Galliumtropfen / Gallium-(Hydr)oxid .....   | 201        |
| A4        | Fotos Eigenbau Klimakammer und Exsikkator .....   | 202        |
| A5        | Aufnahmen optischer Mikroskopie an 2D-VHML aus Gallium und Bismut .....   | 203        |
| A6        | Gemessene (verbotene) Intrabandübergänge der 2D-VHML aus Bismut .....   | 204        |
| A7        | Parametertabelle der Fitfunktionen zur Analyse der Beleuchtungsmessung .....  | 205        |
| A8        | Dunkelwiderstand $R_D$ des Bismutfilms mit $N = 2$ Schichten .....  | 206        |

*„In der Naturwissenschaft ist die  
Vorstellungskraft genauso wichtig  
wie die Beobachtung!“*

[VANT' HOFF, 1887]



## I. Wissenschaftliche Beiträge

### Veröffentlichte Publikationen

**S. Runde\***, H. Ahrens, F. Lawrenz, A. Sebastian, S. Block, and C. A. Helm.

*Stable 2D Conductive Ga/Ga(O<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) Multilayers with Controlled Nanoscale Thickness Prepared from Gallium Droplets with Oxide Skin.* Communication, Advanced Materials Interfaces 2018, 5, 1800323.

**S. Runde\***, H. Ahrens, C. A. Helm.

*Stable 2D Conductive Ga/Ga(O<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) Multilayers with Controlled Nanoscale Thickness Prepared from Gallium Droplets with Oxide Skin.* Onlineveröffentlichung – Zusammenfassung der signifikanten Ergebnisse. Advances In Engineering, September 25, 2018.

### Publikationen in Vorbereitung

S. Runde\*, H. Ahrens, H. Wulff and C. A. Helm.

*Ultrathin, transparent and conductive multilayers with substrate scale prepared by an innovative environmental friendly wetting concept for low-melting metals and alloys.*

Seit 2018 - Heute.

S. Runde\*, C. v. Savigny and C. A. Helm.

*A new wafer scale deposition concept for ultrathin photoactive*

*Bismuth/Bismuth (hydr)oxide multilayers for use as multipath environmental sensor.*

Seit 2019 - Heute.

## Poster

C. A. Helm (Antragstellerin A04), **S. Runde\***, H. S. Mohamad\*, A. Sill\*.

DFG Antrag, SFB-1270: *ELAINE – Electrically Active Implants. Projekt A04: Electrically conductive multilayer films for implant surfaces.*

Universität Rostock-2017, Rostock.

**S. Runde\***, H. Ahrens, C. A. Helm.

*A Stack of Gallium and Gallium Hydroxide.*

DPG-2017, Frühjahrstagung, Dresden.

**S. Runde\***, H. Ahrens, C. A. Helm.

*Wafer-scale deposition of long term stable 2D conductive and transparent multilayers from Gallium and Gallium Hydroxide.*

DPG-2018, Frühjahrstagung, Berlin.

**S. Runde\***, H. Ahrens, H. Wulff, C. A. Helm.

*Stable 2D conductive and transparent metal/metal(hydr)oxide multilayers prepared by manipulated wetting.*

DPG-2019, Frühjahrstagung, Regensburg.

**S. Runde\***, C. v. Savigny, C. A. Helm.

*A new wafer scale deposition concept for ultrathin photoactive Bismuth multilayers for use as environmental sensors.*

DPG-2019, Frühjahrstagung, Regensburg.

## Patent

**S. Runde\* (76%),** C. A. Helm (18%), H. Ahrens (6%).

*Verfahren zur Herstellung ultradünner Schichten auf Substraten.*

Einreichungsdatum: 14.08.2017, Nachgang: 08.08.2018. Amtliches AZ: DE 10 2017 118 471.6

Deutsche Patentanmeldung beim Deutschen Patent und Markenamt DPMA.

Status: Anhängig / in Kraft.

**Publikation: Offenlegungsschrift, veröffentlicht im Patentblatt 139. Jhr., Heft 07 vom 14.02.2019.**

**S. Runde\* (76%),** C. A. Helm (18%), H. Ahrens (6%).

*Verfahren zur Herstellung ultradünner Schichten auf Substraten.*

Internat. Einreichungsdatum: 13.08.2018, Internat. AZ: PCT/EP2018/071859

Europäische Patentanmeldung beim Europäischen Patentamt EPA über den internationalen Verfahrensweg des PCT der Internationalen Recherchenbehörde.

Status: beantragt.

## II. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

|   |  |
|---|--|
| M   | Metall   |
| MO <sub>x</sub>   | Metalloxid   |
| MO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>  | Metallhydroxid   |
| [MO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> / M / MO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> ] <sub>N</sub> | Metall/Metallhydroxid Kompositmaterial,<br>N-fach vertikal wiederholt aufgebaut                              |
| N   | Schichtanzahl eines Films bzw. Multischicht (entspricht Anzahl der Beschichtungsvorgänge auf einem Substrat) |
| 2D-VHML   | 2D-Vertical-Heterostructure-Multilayer (Zweidimensionale, vertikal heterostrukturierte Mehrfachschicht)      |
| iFCaFW  | induced Film Contraction after Forced Wetting (induzierte Filmkontraktion nach erzwungener Benetzung)        |
| M/LEG   | Metalle und Legierungen (Legierung = metallische Verbindung)   |
| KaNa  | Kalk-Natron-Glassubstrat   |
| L   | Layer(s) = Schicht(en)   |
| LED   | Light Emitting Diode ((Organische)-Lichtemittierende Diode)  |
| MOSFET  | Metal Oxide Field Effect Transistor (Metalloxid-Feld-Effekt-Transistor)                                      |
| TCOs  | Transparent Conductive Oxides (Transparente leitfähige Oxide)  |
| MOSS  | Metal Oxide Semi-conductors (Metalloxid-Halbleiter)  |
| TMDs  | Transition Metals Dichalcogenides (Übergangsmetall Dichalkogenide)   |
| VOCs  | Volatile Organic Compounds (Leichtflüchtige organische Verbindungen)   |
| GaAs  | Gallium-Arsenid  |
| InAs  | Indium-Arsenid   |
| Ga  | Gallium  |
| In  | Indium   |
| Sn  | Zinn   |
| Bi  | Bismut   |
| Ge  | Germanium  |
| Si  | Silicium   |
| SiO <sub>2</sub>  | Siliciumdioxid   |
| CdS   | Cadmiumsulfid  |



|                               |                                       |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| InSb                          | Indiumantimonid                       |
| AlN                           | Aluminiumnitrid                       |
| SiC                           | Siliciumcarbid                        |
| BN                            | Bornitrid                             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Diphosphorpentoxid                    |
| th.dyn. GG                    | Thermodynamisches Gleichgewicht       |
| th.dyn. N-GG                  | Thermodynamisches Nicht-Gleichgewicht |

|                   |  |
|-------------------|--|
| R <sub>s</sub>    | elektrischer Flächenwiderstand [ $\Omega$ ]                                |
| R <sub>s0</sub>   | elektrischer Initialflächenwiderstand [ $\Omega$ ]                         |
| $\rho$            | spezifischer elektrischer Widerstand [ $\Omega\text{m}$ ]                  |
| $\rho_0$          | spezifischer elektrischer Initialwiderstand [ $\Omega\text{m}$ ]           |
| $\sigma$          | Elektrische Leitfähigkeit [S/m]  |
| R                 | Reflexion [cps]  |
| R <sub>F</sub>    | Fresnel-Reflexion [cps]  |
| T                 | Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ bzw. K]                                    |
| q                 | Elementarladung [ $1,60217733 \cdot 10^{-19}$ As]                          |
| k <sub>B</sub>    | Boltzmann-Konstante [ $1,380649 \cdot 10^{-23}$ J/K]                       |
| $\rho_e$          | Elektronendichte [ $\text{A}^{-3}$ bzw. $\text{nm}^{-3}$ ]                 |
| $\rho_m$          | Massendichte [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]                                    |
| $\pi$             | Kreiszahl [3,14159265359]  |
| c <sub>0</sub>    | Vakuum-Lichtgeschwindigkeit [299792458 m/s]                                |
| $\alpha$          | Mittlerer Absorptionskoeffizient [ $1/\text{nm}$ bzw. $1/\mu\text{m}$ ]    |
| $\alpha_{(h\nu)}$ | Absorptionskoeffizient [ $1/\text{nm}$ bzw. $1/\mu\text{m}$ ]              |
| $\lambda$         | Wellenlänge [nm]   |
| h                 | Plancksches Wirkungsquantum [ $6,62607015 \cdot 10^{-34}$ Js]              |
| $\hbar$           | Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum [ $h/2\pi$ ]                       |
| m <sub>e</sub>    | Masse eines freien Elektrons im Vakuum [ $9,1093837015 \cdot 10^{-31}$ kg] |
| n                 | Brechungsindex [ ]   |
| $\tilde{n}$       | Komplexwertiger Brechungsindex [ ]   |
| $\sigma_R$        | Rauigkeitsparameter Röntgenreflexion [m]                                   |
| Ra <sub>rms</sub> | Rauigkeitsparameter Rasterkraftmikroskopie [m]                             |

|                 |   |
|-----------------|---|
| $Q_z$           | Wellenvektortransfer [ ]  |
| $V_M$           | Molvolumen [ $\text{nm}^3$ ]  |
| $\varepsilon_0$ | Dielektrizitätskonstante im Vakuum [ $8,8541878128 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ] |
| $n_e, n_p$      | Ladungsträgerkonzentration Elektronen / Defektelektronen [ $\text{cm}^{-3}$ ]   |
| $\mu_e, \mu_p$  | Ladungsträgermobilität Elektronen / Defektelektronen [ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]                        |
| $R_H$           | Hall-Koeffizient [ $\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ ]  |

### III. Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 1: Regelkreis eines Rasterkraftmikroskops (schematisch, links) mit Darstellung Wechselwirkungen am Tip (rechts unten) sowie den drei möglichen Betriebsmodi (rechts oben) .....   | 34 |
| Abbildung 2: Schematischer Strahlengang durch einen auf Glas präparierten Dünnsfilm, exemplarisch ist hier eine, wenige nm-dicke Multischicht aus GaInBi(1:1:1) in den Strahlengang eingefügt. ....   | 36 |
| Abbildung 3: Schema zum Stromfluss durch die 2D-VHML auf einem elektrisch isolierenden Glasobjektträger.....  | 38 |
| Abbildung 4: Schema der Hall-Effekt-Messung. Die graue Fläche stellt den Film auf einem Glasobjektträger dar. Die schwarzen Dreiecke sind vier an den Film angelegte Goldelektroden. ....   | 40 |
| Abbildung 5: Darstellung einer statistisch verteilten rauen Grenzfläche zwischen zwei Medien unterschiedlicher Elektronendichte .....   | 46 |
| Abbildung 6: Darstellung der Mehrfachreflexion hervorgerufen durch Totalreflexion an N Einzelschichten .....  | 47 |
| Abbildung 7: Schema XRR mit Strahlengeometrie, Masterformel, den wichtigsten Parametern sowie Szenarien verschiedener Reflexionen von Röntgenstrahlen. ....   | 50 |
| Abbildung 8: GIXRD, Strahlengang in Geometrie des streifenden Einfall.....  | 51 |
| Abbildung 9: Übersicht eines Ausschnitts der Metallgruppe mit Angabe der jeweiligen Schmelztemperatur.....  | 56 |
| Abbildung 10: Schema zur Präparationsmethode iFCaFW zur Herstellung von 2D-Schichten aus flüssigen Metallen und metallischen Verbindungen. Abgebildet ist das Schema für Metalle M, der Vorgang für metallische Verbindungen (LEG) ist analog. ....   | 59 |
| Abbildung 11: Schema zur Darstellung der Änderung des Grenzflächenpotentials $\phi(d)$ in Abhängigkeit der Filmdicke $d$ während der Präparation von 2D-VHML mittels iFCaFW. ....   | 63 |
| Abbildung 12: Ablauf der Filmkonnektierung eines 2D-VHML. ....  | 69 |
| Abbildung 13: a) Ein Foto einer Dreifachschicht aus Gallium. b) eine Mikroskopische Aufnahme des Rands der ersten zur zweiten Schicht in 100facher Vergrößerung. c) Aufnahme mittels AFM im Tapping-Mode am Rand der zweiten zur ersten Schicht. d) Aufnahme mittels AFM im Tapping Mode am Rand der ersten Schicht zum Glas-Substrat. e) Das zu c zugehörige Höhenprofil der AFM Aufnahme an zwei Positionen. f) Das zu d zugehörige Höhenprofil der AFM Aufnahme an einer Positionen..... | 70 |
| Abbildung 14: Absorptionsspektrum von 2D-VHML aus Gallium auf KaNa-Glas für die Schichtsysteme.....   | 71 |

|   |     |
|---|-----|
| Abbildung 15: Röntgenreflexionsmessungen (Datenpunkte = Symbole, Fit = Linien) a) Aufgezeichnete Röntgenreflexionskurven (Fresnel-normiert und vertikal verschoben) von 2D-VHML aus Gallium. b) Modelvorstellung der Schichtstruktur mit alternierenden Elektronendichten, darüber gelegt (hellblaue Kurve) das Elektronendichteprofil eines 6L. .. | 73  |
| Abbildung 16: Schichtenmodell der produzierten 2D-VHML mit Angabe der Komponenten und ihrem Beitrag an der Gesamtdicke d. ....  | 75  |
| Abbildung 17: Röntgenreflexionsmessungen an zwei Schichten aus Gallium in Abhängigkeit der Zeit (Fresnel-normiert und vertikal verschoben). a) Untersuchung an zwei Monoschichten auf Silicium. b) Untersuchung an zwei Doppelschichten auf Silicium. a) und b) Die Elektronendichteprofile in entsprechenden Farben. ....                          | 78  |
| Abbildung 18: Röntgenbeugungsbild einer Siebenfachschicht gefertigt aus Ga.....   | 79  |
| Abbildung 19: Zeitabhängige Widerstandsmessungen von Ga-Multischichten.....   | 81  |
| Abbildung 20: Absorptionsspektrum von 2D-VHML aus GaIn(1:1) auf KaNa-Glas für 70 Tage gealterte Schichtsysteme aus N = 1 – 4 Schichten (1L – 4L). ....  | 86  |
| Abbildung 21: Röntgenreflexionsmessungen an GaIn(1:1). ....   | 88  |
| Abbildung 22: Röntgenbeugungsbild einer Monoschicht GaIn(1:1).....  | 89  |
| Abbildung 23: Zeitabhängige Widerstandsmessungen von GaIn(1:1)-Multischichten .....   | 90  |
| Abbildung 24: Absorptionsspektrum von 2D-VHML aus GaInSn(7:2:1) auf KaNa-Glas für 70 Tage gealterte Schichtsysteme aus N = 1 – 4 Schichten (1L – 4L).....   | 92  |
| Abbildung 25: Röntgenreflexionsmessungen an GaInSn(7:2:1). ....   | 93  |
| Abbildung 26: Röntgenbeugungsbild einer Fünffachschicht GaInSn(7:2:1).....  | 94  |
| Abbildung 27: Zeitabhängige Widerstandsmessungen von GaInSn(7:2:1)-Multischichten ....  | 95  |
| Abbildung 28: Absorptionsspektrum von 2D-VHML aus 70 Tage gealterten Schichtsystemen aus GaInBi(x:y:z).....   | 97  |
| Abbildung 29: Röntgenreflexionsmessungen an GaInBi(x:y:z).....  | 98  |
| Abbildung 30: Röntgenbeugungsbilder von 2D-VHML, gefertigt aus GaInBi(x:y:z).....   | 102 |
| Abbildung 31: Zeitabhängige Widerstandsmessungen von GaInBi(x:y:z)-Multischichten ....  | 103 |
| Abbildung 32: Absorptionsspektrum von 2D-VHML aus 70 Tage gealterten Schichtsystemen InSn(1:1), InBi(6:4) und BiSn(7:3) .....   | 106 |
| Abbildung 33: Röntgenreflexionsmessungen an InSn(1:1) InBi(6:4) und BiSn(7:3). ....   | 108 |
| Abbildung 34: Röntgenbeugungsbilder von 2D-VHML, gefertigt aus links: InSn(1:1), mitte: InBi(6:4) und rechts: BiSn(7:3). ....   | 110 |
| Abbildung 35: Vorher-Nachher-Vergleich der mechanischen Entfernung von verfestigten Tröpfchen auf der Filmoberfläche einer Achtfachschicht (N = 8) gefertigt aus BiSn(7:3).....   | 113 |

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 36: Zeitabhängige Widerstandsmessungen an 2D-VHML aus InSn(1:1), InBi(6:4) und BiSn(7:3) .....   | 114 |
| Abbildung 37: Lichtgerade, zeigt maximale Anlaufspannung $U_{\max}$ als Funktion der Lichtfrequenz $\nu$ , schematisch für zwei Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten.....   | 119 |
| Abbildung 38: Bändermodell für elektrische Leiter (Metalle), Halbleiter und Isolatoren.....  | 122 |
| Abbildung 39: Beschreibung des direkten- und indirekten Übergangs in Eigenhalbleitern..  | 124 |
| Abbildung 40: Störstellenhalbleiter im Bändermodell .....  | 126 |
| Abbildung 41: Darstellung von Abregungsmechanismen (umgekehrt sind es Anregungsmechanismen) in Halbleitern.....  | 129 |
| Abbildung 42: Röntgenreflexionsmessungen an Bi-Multischichten.....   | 134 |
| Abbildung 43: Röntgenbeugungsbilder (vertikal verschoben) von 2D-VHML aus Bismut ....  | 140 |
| Abbildung 44: Messung des elektrischen Flächenwiderstands $R_s$ an 2D-VHML mit $N = 1 - 4$ Schichten gekennzeichnet mit Bi1L bis Bi4L. ....  | 143 |
| Abbildung 45: Zeitreihen von $R_s$ (unten) sowie $T$ (mitte) und $H$ (oben) für den Zeitraum von 29 Tagen. In alle drei Graphen (schwarze Linie) ist eine Kurve des gleitenden Mittels (rote Linie) über 1440 Punkte (24 h) eingezeichnet. Der Zeitreihe von $T$ (mitte) wurden Klimadaten für die Sonnenstunden (grüne Quadrate) und für den Bewölkungsgrad (blaue Quadrate) dieses Zeitraums beigelegt. .... | 145 |
| Abbildung 46: Singuläre Darstellung eines Peaks in der Beleuchtungsstärkemessung $E_v$ (oben) und der daraus resultierenden Konsequenz auf die Messung des, sich durch Beleuchtung verringernden, Flächenwiderstands $R_s$ (unten). ....   | 148 |
| Abbildung 47: Zeitreihen des Bi2L von $R_s$ (d) und $E_v$ (c) sowie $T$ (b) und $H$ (a) für den Zeitraum von 17 Tagen. Die Parameter $T$ (b) und $H$ (a) sind innerhalb der Klimmakammer eingestellt und werden sensorisch kontrolliert.. ....   | 149 |
| Abbildung 48: Zeitreihen des Bi2L von $R_s$ bzw. $\rho$ (d) und $E_v$ (c) sowie $T$ (b) und $H$ (a) für den Zeitraum von 37 Tagen. Die $T$ (b) und die $H$ (a) sind nicht-kontrollierte Parameter. Die grüne Linie zeigt den Trend der Messkurve über den gesamten Messzeitraum. Rechts neben den Zeitreihen sind durch FFT erhaltene Frequenzen der einzelnen Zeitreihen abgebildet.....                      | 151 |
| Abbildung 49: Messung der Hall-Spannung an einem 2D-VHML aus Bismut mit $N = 2$ Schichten. ....  | 153 |
| Abbildung 50: Zusammenfassende Darstellung der Messreihen aus der Abbildung 49. Hier wurden nochmals Mittelwerte zur Gegenüberstellung des unbeleuchteten und beleuchteten Zustands des Bi2L Films gebildet. ....  | 155 |
| Abbildung 51: Erlaubte direkte (rote Graphen) und erlaubte indirekte (blaue Graphen) Übergänge für 2D-VHML aus Bismut für Filme mit $N = 1 - 4$ Schichten.....   | 159 |

|   |     |
|---|-----|
| Abbildung 52: a) Grafik zur Ermittlung der Urbach-Energie $\Delta E$ . b) Übersicht der Ergebnisse der möglichen Übergänge der 2D-VHML Bismutfilme für $N = 1 - 4$ Schichten. Eingezeichnete Pfeile zeigen den abfallenden Trend der erlaubten direkten Bandabstände (cyan) sowie den steigenden Trend zunehmender Urbach-Energie (grau) mit steigender Schichtzahl $N$ . Im Inset ist ein stark vereinfachtes Schema des erlaubten direkten und indirekten Übergangs eingezeichnet. .... | 160 |
| Abbildung 53: a) Mittlerer Absorptionskoeffizient $\alpha$ und b) frequenzabhängiger Absorptionskoeffizient $\alpha_{(h\nu)}$ für 2D-VHML aus Bismuth mit $N = 1 - 4$ Schichten. ....   | 163 |
| Abbildung 54: Berechnung der Aktivierungsenergie $E_A$ für $N = 1 - 4$ Schichten der 2D-VHML aus Bismut. ....   | 165 |
| Abbildung 55: Darstellung der Thermischen Leitfähigkeit für $N = 1 - 4$ der 2D-VHML aus Bismut. ....  | 166 |
| Abbildung 56: Variabilität des Flächenwiderstands bei Dunkelheit $R_{SD}/R_{SD}(t_0)$ in Abhängigkeit der Änderung der Luftfeuchtigkeit $\Delta H(t_0)$ bezogen auf die Startwerte bei $t_0$ . ....   | 168 |
| Abbildung 57: Untersuchung der Beleuchtungsempfindlichkeit an $N = 1 - 4$ der 2D-VHML aus Bismut. ....  | 170 |
| Abbildung 58: Grafischer Beleg der Anwendbarkeit des Formalismus von LDRs auf die Zeitreihen von $R_H$ (rot) und $E_V$ (blau) zur Berechnung der materialspezifischen Größe $\phi$ . ...  | 176 |
| Abbildung 59: a) Gesamtdicken $d$ jeder Schicht aufgetragen über die Schichtanzahl $N$ für jedes Filmmaterial. Daraus abgeleitet die Dicke der Wiederholeinheit $d_{repeat}$ . ....   | 181 |
| Abbildung 60: Darstellung des zeitlichen Verlaufs von $p$ innerhalb der Wurzel-Zeit-Gesetzmäßigkeit. Daraus abgeleitet die Werte der strukturellen Beständigkeit. ....  | 183 |
| Abbildung 61: Mittlere Absorption und spezifischer Widerstand $p$ aufgetragen über die Schichtdicke $d$ der Schichtzahl $N$ , für alle in dieser Arbeit vorgestellten 2D-VHML Filmmaterialien. ....   | 186 |
| Abbildung 62: Vergleich der Ergebnisse sämtlicher struktureller und physikalischer Untersuchungen eines $N = 3$ aller Filmmaterialien sowie der Schichtzahlunabhängigen, notwendigen Substrattemperatur $T_{subs}$ und der maximalen Anzahl abgeschiedener Schichten $N_{max}$ je Filmmaterial. ....  | 188 |
| Abbildung A 1: Links: Galliumtropfen auf KaNa-Glassubstrat in 20facher Vergrößerung mit nahezu perfekter (folienartiger) Luftgrenzfläche. Defekte in Form von Staubpartikeln (Kristallisationskeime bspw. unten rechts im Bild). Rechts: Ein Bsp. spontaner heterogener Nukleationsentnetzung in 20facher Vergrößerung .....  | 198 |
| Abbildung A 2: Foto der Substrathalterung (links: Aufsicht ohne Abstreicher; rechts: Frontalansicht mit Abstreicher) mit Beschreibung der Bauteile. ....  | 199 |

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung A 3: Dargestellt ist die Vorgehensweise bei der Analyse zur Belegungsdichte von Galliumtröpfchen auf einer Monoschicht Ga/GaOxHy (N = 1) (N = 1) bei einer ausgewählten Fläche von $A = 200 \mu\text{m}^2$ . Die Vergrößerung der Mikroskopieaufnahme beträgt Faktor 100 ..... | 201 |
| Abbildung A 4.1: Eigenbau Klimakammer mit Präparationsbereich und Kammer zur Simulation von Temperatur- und Luftfeuchteveränderung (unten links integriert).....   | 202 |
| Abbildung A 4.2: Umgebauter Exsikkator zur simultanen Messung der Parameter Temperatur, Luftfeuchte, Bestrahlungsstärke und elektrischer Leitfähigkeit von bis zu 4 anschließbaren Filmen.....   | 202 |
| Abbildung A 5.1: Mikroskopische (Auflicht-) Aufnahmen von Gallium im Volumen.....  | 203 |
| Abbildung A 5.2: Mikroskopische (Auflicht-) Aufnahmen eines 2D-VHML aus Bismut in 20facher Vergrößerung mit und ohne Anwendung von Polarisationsfiltern.....   | 203 |
| Abbildung A 6: Verbotene direkte (rote Graphen) und verbotene indirekte (blaue Graphen) Übergänge für 2D-VHML aus Bismut für die Schichten $N = 1 - 4$ .....   | 204 |
| Abbildung A 7: Parametertabelle der Beleuchtungsmessung .....  | 205 |
| Abbildung A 8: Messung des Dunkelwiderstands RD bei freien Umgebungsbedingungen von T und H am Bismutfilm $N = 2$ Schichten.....   | 206 |

#### IV. Literaturverzeichnis

- [Novoselov1] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S.; Jiang, D.; Katsnelson, M.; Grigorieva, I.; Dubonos, S.; Firsov, A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *nature* 2005, 438 (7065), 197-200.
- [Zhang1] Zhang, W.; Huang, J. K.; Chen, C. H.; Chang, Y. H.; Cheng, Y. J.; Li, L. J., High-gain phototransistors based on a CVD MoS<sub>2</sub> monolayer. *Advanced materials* 2013, 25 (25), 3456-3461.
- [Perea-López] Perea-López, N.; Lin, Z.; Pradhan, N. R.; Iñiguez-Rábago, A.; Elías, A. L.; McCreary, A.; Lou, J.; Ajayan, P. M.; Terrones, H.; Balicas, L., CVD-grown monolayered MoS<sub>2</sub> as an effective photosensor operating at low-voltage. *2D Materials* 2014, 1 (1), 011004.
- [Xu1] Xu, Z.-Q.; Zhang, Y.; Lin, S.; Zheng, C.; Zhong, Y. L.; Xia, X.; Li, Z.; Sophia, P. J.; Fuhrer, M. S.; Cheng, Y.-B., Synthesis and transfer of large-area monolayer WS<sub>2</sub> crystals: moving toward the recyclable use of sapphire substrates. *ACS nano* 2015, 9 (6), 6178-6187.
- [Xu2] Xu, Q.; Oudalov, N.; Guo, Q.; Jaeger, H. M.; Brown, E. Effect of oxidation on the mechanical properties of liquid gallium and eutectic gallium-indium. *Phys. Fluids* 2012, 24, 1–18.
- [Agrawal] Agrawal, A.; Sahu, K.K., An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *Elsevier - Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 61–75.
- [Chen] Chen, H.-W., Gallium, Indium, and Arsenic Pollution of Groundwater from a Semiconductor Manufacturing Area of Taiwan. *Springer Science+Business Media, Inc. - Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (2006) 77:289–296.
- [Gilles] Gilles, D. G.; Loehr, R. C., WASTE GENERATION AND MINIMIZATION IN SEMICONDUCTOR INDUSTRY. *J. Environ. Eng.* 1994. 120:72-86.
- [Chein] Chein, H. M.; Chen, T. M., Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Semiconductor Manufacturing. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53:8, 1029-1036, Feb. 2012.
- [Joshi] Joshi, U.M.; Balasubramanian, R., Characteristics and environmental mobility of trace elements in urban runoff. *Elsevier - Chemosphere* 80 (2010) 310–318.
- [Mulligan] Mulligan, C. N.; Yong, R. N.; Gibbs, B. F., Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Elsevier – Engineering Geology* 60 (2001) 193-207.
- [Novoselov2] Novoselov, K.; Mishchenko, A.; Carvalho, A.; Neto, A. C., 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science* 2016, 353 (6298), aac9439.



- [Mas-Balleste] Mas-Balleste, R.; Gomez-Navarro, C.; Gomez-Herrero, J.; Zamora, F., 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale* 2011, 3 (1), 20-30.
- [Gupta] Gupta, A.; Sakthivel, T.; Seal, S., Recent development in 2D materials beyond graphene. *Progress in Materials Science* 2015, 73, 44-126.
- [Wang] Wang, X.; Xia, F., Van der Waals heterostructures: Stacked 2D materials shed light. *Nature materials* 2015, 14 (3), 264-265.
- [Abadias] Abadias, G.; Chason, E.; Keckes, J.; Sebastiani, M.; Thompson, G. B.; Barthel, E.; Doll, G. L.; Murray, C. E.; Stoessel, Ch. H.; Martinu, L., Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 36, No. 2, Mar/Apr 2018.
- [Hoinkis] Hoinkis, J.; Lindner, E., *Chemie für Ingenieure*. Wiley-VCH Verlag Weinheim. 13. Auflage, 2007. S. 223-225.
- [Hornbogen] Hornbogen, E.; Eggeler, G.; Werner, E., *Werkstoffe – Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*. Springer Verlag. 9. Auflage, 2008. Kapitel 9.6.
- [Helm] Helm, C. A., Präsentation „Imaging on the Nanoscale“. Vorlesung Biophysik 2014/15, Institut für Physik, Universität Greifswald.
- [Büschner] Büschner, K., Dissertation: Herstellung und Charakterisierung supramolekularer Komposite aus Polyelektrolyten und Nanokolloiden. Mat-Nat-Fakultät, Universität Greifswald, 2002.
- [Gopinadhan] Gopinadhan, M.; Ivanova, O.; Ahrens, H.; Günter J.-U.; Steitz, R.; Helm, C. A., The Influence of Secondary Interactions during the Formation of Polyelectrolyte Multilayers: Layer Thickness, Bound Water and Layer Interpenetration. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 8426-8434.
- [Bielefeld] Universität Bielefeld. [www.uni-Bielefeld.de/chemie/lehre/Spektrometer](http://www.uni-Bielefeld.de/chemie/lehre/Spektrometer). Abb. 5: Schematische Darstellung eines Einstrahl-Absorptionsspektrometers. Eingesehen am 20.02.2020.
- [Kovalenko] Kovalenko, N. P.; Krasny, Yu. P.; Krey, U., *Physics of Amorphous Metals*. Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2001. S. 1-3.
- [Russew] Russew, K.; Stojanova, L., *Glassy Metals*. Springer Verlag, Heidelberg, 2016. S. 15 – 17.
- [Zolotuchin] Zolotuchin, I. V., *Physikalische Eigenschaften amorpher metallischer Werkstoffe*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992. S. 8 – 28.
- [ISO] ISO copyright office. Vernier, Geneva, Switzerland. Aufgerufen am 12.08.2019.

- [Lawrenz] Lawrenz, F.; Lange, P.; Severin, N.; Rabe, J. P.; Helm, C. A.; Block, S., Morphology, Mechanical Stability, and Protective Properties of Ultrathin Gallium Oxide Coatings. *Langmuir* 2015, 31, 5836-5842.
- [Sharma] Sharma, B. D.; Donohue, J., A refinement of the crystal structure of gallium. *Zeitschrift für Kristallographie* 1962, Bd. 117, S. 293 -300.
- [Dickey] Dickey, M. D., Emerging applications of liquid metals featuring surface oxides. *ACS applied materials & interfaces* 2014, 6, 18369-18379.
- [Bilodeau] Bilodeau, R. A.; Zemlyanov, D. Y.; Kramer, R. K., Liquid Metal Switches for Environmentally Responsive Electronics. *Advanced Materials Interfaces* 2017, 4.
- [Daeneke] Daeneke, T.; Khoshmanesh, K.; Mahmood, N.; de Castro, I. A.; Esrafilzadeh, D.; Barrow, S. J.; Dickey, M. D.; Kalantar-zadeh, K., Liquid metals: fundamentals and applications in chemistry. *Chem. Soc. Rev.* Januar 2018.
- [Meichsner] Meichsner, J.; Schmidt, M.; Schneider, R.; Wagner, H.-E., *Nonthermal Plasma Chemistry and Physics*. CRC Press 2013, S. 258.
- [Heaney] Heaney, M. B., "Electrical Conductivity and Resistivity." *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*. Ed. John G. Webster. CRC Press, 2003. 7-1.
- [Bragg] Bragg, W.H.; Bragg, W.L., The reflection of X-rays by crystal. *Proceedings of the Royal Society A*. Vol. 88, 605. July 1913.
- [Schroder] Schroder, D. K., *Semiconductor Material and Device Characterization*. Third Edition. John Wiley and Sons 2006, S. 9.
- [Hofmann] Hofmann, P., *Einführung in die Festkörperphysik*. Wiley-VCH Verlag Weinheim 2013. S. 75 – 85.
- [Wagemann] Wagemann, H.-G.; Schmidt, A., *Grundlagen der optoelektronischen Halbleiterbauelemente*. B.G. Teubner Stuttgart 1998. Kapitel 5.
- [Bradley] Bradley, A. G., *Versuchsanleitung: Hall Effect Experiment*. Department of Physics and Astronomy, 401 Nielsen Physics Building, The University of Tennessee, Knoxville.
- [Frankl] Hoffmann, R. A.; Frankl, D. R., Electrical Transport Properties of Thin Bismuth Films. *Physical Review B*, March 1971, Volume 3, Number 6.
- [Linseis] Linseis Messgeräte GmbH, Selb, Germany, 2019.
- [Versnel] Versnel, W., ANALYSIS OF SYMMETRICAL VAN DER PAUW STRUCTURES WITH FINITE CONTACTS. *Solid-State Electronics*. Vol 21, pp 1261-1268. 1978.
- [Quade] Quade, A., *Dissertation: Oxidation von Aluminium-Schichten durch niederenergetische Plasmaspezies*. Mat-Nat-Fakultät, Universität Greifswald, 2001.
- [Wulff1] Wulff, H.; Klimke, J.; Quade, A., *GIT Fachzeitschrift*, Lab. 11, 1995, S. 1063.

- [Wulff2] Wulff, H.; Steffen, H., "Characterization of Thin Films" in: Low temperature Plasmas, eds. Hippler, R.; Kersten, H.; Schmidt, M.; Schoenbach, K.-H.; Wiley-VCH 2008. Berlin 329-362.
- [Wulff3] Wulff, H., Präsentation „X-ray diagnostics of plasma deposited thin layers“. Koszalin, 2008.
- [Stokes] Stokes, R., A numerical Fourier-analysis method for the correction of widths and shapes of lines on X-ray powder photographs. Proceedings of the Physical Society, 61 - 382. 1984.
- [W-A-M] Warren, B. L.; Averbach, B. L., The effect of cold-work distortion on X-ray patterns. Journal of applied physics 21 (6), 595-599. 1950.
- [Soltwedel] Soltwedel, O., Dissertation: Bestimmung und Beeinflussung von lateralen und vertikalen Eigenschaften von Polyelektrolytmultischichten. Mat-Nat-Fakultät, Universität Greifswald, 2011.
- [Parratt] Parratt, L. G., Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. Physical Review 95 (2), 359-369. 1954.
- [Ahrens] Ahrens, H., Dissertation: Vertical structure and horizontal order of molecular thin polymer films at the air-water interface. Mat-Nat-Fakultät, Universität Greifswald, 2005.
- [Leuthe, Baltes & Ahrens] Leuthe, A.; Baltes, H.; Ahrens, H., Programm FitNexe, DOS basiert, Codiert in Turbo-Pascal 1993, Erweitert für Multischichtsysteme 2004.
- [Runde1] Runde, S.; Ahrens, H.; Lawrenz, F.; Sebastian, A.; Block, S.; Helm, C. A., Stable 2D Conductive Ga/Ga(O<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) Multilayers with Controlled Nanoscale Thickness Prepared from Gallium Droplets with Oxide Skin. Advanced Materials - Interfaces 2018.
- [ICSD] ICSD – The Inorganic-Crystal-Structure-Database. Release 2, 2019. FIZ-Karlsruhe and the U.S. Department of Commerce on the behalf of the United State.
- [Mohamad] Mohamad, H. S., Dissertation: Surface Forces Characterization of Polyelectrolyte Monolayers and Multilayers. Mat-Nat-Fakultät, Universität Greifswald, 2018.
- [Young] Young, D. A., Phase Diagrams Of The Elements. University of California - Lawrence Livermor Laboratory 1975.
- [Baker] Baker, H. (Editor), Alloy Phase Diagrams. ASM International - The Materials Information Society 1992, Volume 3.
- [Evans] Evans, D. S.; Prince, A., Gallium-Indium-Tin Ternary Alloy Phase Diagram (1978). American Society for Metals (ASM Internationals) 2018.
- [Vizdala] Vizdala, J.; Bragac, M. H.; Kroupaa, A.; Richter, K. W.; Soarese, D.; Malheirosf, L. F.; Ferreirag, J., Thermodynamic assesment of the Bi-Sn-Zn System. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 31 (2007) 438–448, Elsevier.

- [Ohnuma] Ohnuma, I.; Cui, Y.; Liu, X. J.; Inohana, Y.; Ishihara, S.; Ohtani, H.; Kainuma, R.; Ishida, K., Phase Equilibria of Sn-In Based Micro-Soldering Alloys. *Journal of Electronic Materials* 2000, Vol. 29, No. 10.
- [Holleman] Holleman, A. F.; Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 1995. Tafel 3 und S. 822 – 828.
- [Demtröder1] Demtröder, W., *Experimentalphysik 1 – Mechanik und Wärme*. 5. Auflage, Springer Verlag Berlin 2005. Kapitel 6.4.2.
- [knovel] [www.knovel.com/itable/surface tension/Gallium](http://www.knovel.com/itable/surface%20tension/Gallium). (Eingesehen am 18. August 2017).
- [Fetzer] Fetzer, V., Diplomarbeit. Herstellung von Schott BK7-Glaskugeln. Seite 23.
- [Forsythe] Forsythe, W. E., *Smithsonian Physical Tables (9th Revised Edition)* (1954; 2003), Smithsonian Institution. Knovel 2003.
- [White] White, D. W. G., *The Surface Tension of Indium and Cadmium*. Metallurgical Transactions, 1936-Volume 3, 1972.
- [Liu] Liu, T.; Sen, P.; Kim, C. H., Characterization of Nontoxic Liquid-Metal Alloy Galinstan for Applications in Microdevices. *Journal of Microelectronmechanical Systems* 2012, Vol. 21.
- [Geratherm] Safety Data Sheet acc. to Guideline 93/112/EC. Galinstan fluid. Geratherm Medical AG, Fahrenheitstraße 1, D-98716 Geschwenda.
- [Kubiak] Kubiak, R.; *Z. anorg. allg. Chem.* 431(1977) p-201- p.267.
- [Cucka] P.Cucka, C.S. Barrett; *Acta Cryst.* 15 (1962) p.865-p.872.
- [Allison] Allison, M.C.; Avdeev, M.; Schmid, S.; Liu, S.; Soehnel, T.; Ling, C.D., *Dalton Trans.* 46 (2016).
- [Kern] Kern, W., The evolution of silicon wafer cleaning technology. *Journal of the Electrochemical Society* 1990, 137 (6), 1887-1892.
- [Seemann] Seemann, R.; Jacobs, K.; Blossey, R., Polystyrene nanodroplets. *Journal of Physics - Condensed Matter* 2001.
- [Herminghaus] Herminghaus, S.; Jacobs, K.; et. al., Spinodal dewetting in liquid crystal and liquid metal films. *Science* 1998.
- [Jacobs] Jacobs, K; Herminghaus, S., Strukturbildung in dünnen Filmen. *Physikalische Blätter* 1999.
- [Kuchling] Kuchling, H., *Taschenbuch der Physik*, 19. Auflage, Carl Hanser Verlag München, 2007.

- [Regan] Regan, M.; Tostmann, H.; Pershan, P. S.; Magnussen, O.; DiMasi, E.; Ocko, B. M.; Deutsch, M., X-ray study of the oxidation of liquid-gallium surfaces. *Phys. Rev. B* 1997, 55, 10786-10790.
- [Zhang2] Zhang, W.; Brongersma, S. H.; Richard, O.; Brijs, B.; Palmans, R.; Froyen, L.; Maex, K., Influence of the electron mean free path on the resistivity of thin metal films. *Microelectronic Engineering* 2004, 76 (1), 146-152.
- [HINCAPIÉ] Bedoya Hincapié, C. M.; Pinzón Cárdena, M. J.; Orjuela, J. E. A.; Restrepo Parra, E.; Olaya Florez, J. J., Physical-Chemical Properties Of Bismuth And Bismuth Oxides: Synthesis, Characterization And Applications. *DYNA*, year 79, Nro. 176, pp. 139-148. Medellin, December, 2012. ISSN 0012-7353.
- [Konopko] Konopko, L.; Huber, T.; Nikolaeva, A., Quantum Interference and Surface States Effects in Bismuth Nanowires. *J Low Temp Phys* (2010) 158: 523–529.
- [Gribanov] Gribanov, E. N.; Markov, O. I.; Khripunov, Yu. V., When Does Bismuth Become a Semimetal? *Nanotechnologies in Russia*, 2011, Vol. 6, Nos. 9–10, pp. 593–596.
- [Hussain] Hussain, N.; Liang, T.; Zhang, Q.; Anwar, T.; Huang, Y.; Lang, J.; Huang, K. and Wu, H., Ultrathin Bi Nanosheets with Superior Photoluminescence. *Advanced Science News* 2017.
- [Khartona] Khartona, V.V.; Marquesa, F.M.B.; Atkinsonb, A., Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. Elsevier 2004, *Solid State Ionics* 174, 135– 149.
- [Lavine] Lavine, M.; Szuromi, P.; Coontz R., Electricity Now and When. *Science* 2011, VOL 334.
- [Jiang] Jiang; N.; Wachsman, E. D.; Jung, Su-Ho, A higher conductivity Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based electrolyte. Elsevier 2002, *Solid State Ionics* 150, 347– 353.
- [Condurache-Bota] Condurache-Bota, S., Bismuth Oxide Thin Films for Optoelectronic and Humidity Sensing Applications. Chapter 6 in *Bismuth - Advanced Applications and Defects Characterization*. Published in June 20<sup>th</sup> 2018. IntechOpen 2018.
- [Herrmann] Herrmann, K. H., Der Photoeffekt – Grundlagen der Strahlungsmessung. Vieweg und Sohn Verlagsgesellschaft mbH Braunschweig 1994. Kapitel 1 - 4.
- [Millikan] Millikan, R. A., A DIRECT DETERMINATION OF PLANCK'S "h". *The Am. Phys. Soc.*, April 1914 (*PHYS. REV.*, IV., 73, '14.).
- [Paul1] Paul, R., Optoelektronische Halbleiterbauelemente. 2. überarbeitete Auflage, B.G. Teubner Stuttgart 1992. Kapitel 1.4.3.
- [Demtröder2] Demtröder, W., Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle und Festkörper. 3. Auflage, Springer Verlag Berlin 2005. Kapitel 14.

- [Hudgins] Hudgins, J. L., Wide and Narrow Bandgap Semiconductor for Power Electronics: A New Valuation. *Journal of Electronic Materials* 2003, Vol. 32, No. 6.
- [Klingshirn] Klingshirn, C., *Semiconductor Optics*. Second Edition, Advanced Texts in Physics, Springer Verlag Berlin. S. 166.
- [Goßner] Goßner, S., *Grundlagen der Elektronik – Halbleiter, Bauelemente und Schaltungen*. 8. Ergänzte Auflage. Shaker Verlag 2011. S. 12 – 13.
- [Paul2] Paul, R., *Elektronische Halbleiterbauelemente*. 3. durchgesehene Auflage, B.G. Teubner Stuttgart 1992. Kapitel 1.1 bis 1.2.3.
- [Sze] Sze, S. M.; Ng, K. K., *Physics of Semiconductor Devices*. Third Edition. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey 2007. Chapter 1.5.4.
- [Tudorache] Tudorache, F.; Petrila, I.; Condurache-Bota, S.; Constantinescu, C.; Praisler, M., Humidity sensors applicative characteristics of granularized and porous Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by oxygen plasma-assisted pulsed laser deposition. *Superlattices and Microstructures* 77 (2015) 276–285.
- [Pilloni] Pilloni, M.; Ennas, G.; Cabras, V.; Denotti, V.; Kumar, V. B.; Musinu, A.; Porat, Ze'ev; Scano, A.; Gedanken, A., Thermal and structural characterization of ultrasonicated Bi–Sn alloy in the eutectic composition. *J Therm Anal Calorim* (2015) 120:1543–1551.
- [Hull] Hull, S, Norberg, S.; Tucker, M. G.; Eriksson, S.-G.; Mohn, Ch. E.; Stolen, S., Neutron total scattering study of the delta and beta phases of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Dalton Trans.*, 2009, 8737-8745.
- [Aidhy] Aidhy, D. S.; Nino, J. C.; Sinnott, S. B.; Wachsmann, E. D.; Phillpot, S. R., Vacancy-Ordered Structure of Cubic Bismuth Oxide from Simulation and Crystallographic Analysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [7] 2349–2356 (2008).
- [Gerding] Gerding, G., [www.sonnenaufgang-sonnenuntergang.de](http://www.sonnenaufgang-sonnenuntergang.de), 2018.
- [CDC-DWD] Climate-Data-Center des Deutschen Wetterdienstes, [www.cdc.dwd.de](http://www.cdc.dwd.de), 2018.
- [Hughes] Hughes, D. W.; Yallop, B. D.; Hohenkerk, C. Y., The Equation of Time. *Mon. Not. R. astr. Soc.* 1989. 238, 1529-1535.
- [Jain] Jain, A. L., Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys. *Physical Review*, Volume 114 Number 6, June 15 1959.
- [Gujar1] Gujar, T. P.; Shinde, V. R.; Lokhande, C. D.; Mane, R. S.; Sung-Hwan Han, Bismuth oxide thin films prepared by chemical bath deposition (CBD) method: annealing effect. *Applied Surface Science* 250 (2005) 161–167.
- [Leontie1] Leontie, L.; Caraman, M.; Delibas, M.; Rusu, G. I., Optical properties of bismuth trioxide thin films. *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 1629–1637.

- [Stenzel] Stenzel, O., Das Dünnschichtspektrum. Ein Zugang von den Grundlagen bis zur Spezialliteratur. Akademie Verlag Berlin, 1996. 1. Auflage. Kapitel 14.2.
- [Mahmoud] Mahmoud, K. H., Optical Study of Lithium-Bismuth-Borate Glasses. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 6 [2] 279–285 (2009).
- [Goh] Goh, E. S. M.; Chen, T. P.; Sun, C. Q.; Liu, Y. C., Thickness effect on the band gap and optical properties of germanium thin films. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 107, 024305. 2010.
- [Zhang3] Zhang, L.; Wang, W.; Yang, J.; Chen, Z.; Zhang, W.; Zhou, L.; Liu, S., Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a visible-light-driven photocatalyst. Applied Catalysis A: General 308 (2006) 105–110.
- [Leontie2] Leontie L.; Rusu, G. I., On the electronic transport properties of bismuth oxide thin films. Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 1475–1478.
- [Killedar] Killedar, V. V.; Bhosale, C. H.; Lokhande, C. D., Characterization of Spray Deposited Bismuth Oxide Thin Films from Non-Aqueous Medium. Tr. J. of Physics 22 (1998), 825 - 830.
- [Powell] Powell, R. W., CORRELATION OF METALLIC THERMAL AND ELECTRICAL CONDUCTIVITIES FOR BOTH SOLID AND LIQUID PHASES. hf. 1. Heat Mass Transfer. Vol. 8, pp. 1033-1045. Pergamon Press 1965.
- [Gobrecht] Gobrecht, H.; SEECK, S.; Bergt, H.-E.; Märtens, A.; Kossmann, K., Investigations on Evaporated Films of Bismuth Oxide. phys. stat. sol. 34, 569 (1969).
- [Song] Song, D. W.; Shen, W.-N.; Dunn, B. ; Moore, C. D. ; Goorsky, M. S.; Radetic, T.; Gronsky, R.; Chen, G., Thermal conductivity of nanoporous bismuth thin films. APPLIED PHYSICS LETTERS, VOLUME 84, NUMBER 11, 15 MARCH 2004.
- [Laurent] Laurent K.; Wang G.Y.; Tusseau-Nenez S.; Leprince-Wang, Y., Structure and conductivity studies of electrodeposited  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Solid State Ionics 178 (2008) 1735–1739.
- [Monnereau] Monnereau, O.; Tortet, L.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F.; Vacquier, G., Synthesis of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by controlled transformation rate thermal analysis: a new route for this oxide? Solid State Ionics 157 (2003) 163– 169.
- [Gujar2] Gujar, T.P.; Shinde, V.R.; Lokhande, C.D., Spray pyrolysed bismuth oxide thin films and their characterization. Materials Research Bulletin 41 (2006) 1558–1564.
- [Hunklinger] Hunklinger, S., Festkörperphysik. 2. verbesserte Auflage. Oldenburg Verlag München 2009. Kapitel 10 und Kapitel 13.4.
- [Stiny] Stiny, L., Passive elektronische Bauelemente - Aufbau, Funktion, Eigenschaften, Dimensionierung und Anwendung. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. Springer Vieweg Verlag 2015. Kapitel 5.4.

[HCP] Lide, D. R. (Editor in Chief), Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

[Sammes] Sammes, N. M.; Tompsett, G. A.; Näfe, H.; Aldinger, F., Bismuth Based Oxide Electrolytes - Structure and Ionic Conductivity. Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 1801-1826.

[Wang] Wang, D. H.; Kyaw, A. K. K.; Gupta, V.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J., Enhanced Efficiency Parameters of Solution-Processable Small-Molecule Solar Cells Depending on ITO Sheet Resistance. *Adv. Energy Mater.* 2013, DOI: 10.1002/aenm.201300277.

[VAN'T HOFF, 1887] Wörtliches Zitat entnommen aus: Holleman, A. F.; Wiberg, E., Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter de Gruyter, Berlin, 1995. S. 337.



## 1. Motivation und Stand der Forschung

Dünne Metall(oxid)schichten sind für moderne industrielle Zwecke unverzichtbar geworden. Sei es die passivierende Zinkoxidschicht auf Aluminium als Korrosionsschutz, Oxidbeschichtungsverfahren als Abrasionsschutz für Werkzeuge bzw. Maschinenbauteile oder die Antireflexbeschichtung als Strahlenschutzinstrument. Noch weitaus interessanter sind die technischen Möglichkeiten, welche eine Verringerung der Ausdehnung des Materials innerhalb einer Dimension mit sich bringt. Die Anwendungsbereiche der sich so ergebenden anorganischen Werkstoffe sind durch fortschrittliche wissenschaftliche Durchdringung des Nanokosmos gegenwärtig und zukünftig fast grenzenlos. Insbesondere im Bereich der, in den letzten Jahrzehnten entwickelten Halbleitertechnologie, sind transparente leitfähige Dünnschichtsysteme das Schlüsselement zur Energiegewinnung (Photovoltaik), zum Informationstransfer (LED), zur Detektion von Strahlung oder von Gasmolekülen (Licht-, Flammen-, Gassensoren) sowie zur Steuerung elektronischer Schaltungen (MOSFET). Zur Realisierung dieser (opto-)elektronischen Hochtechnologien sind aufwendig gefertigte Materialien, wie TCOs, MOSs und TMDs notwendig. Mit diesem tragenden Gedanken liegt es nahe, intensive Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Herstellung, Charakterisierung und Funktionalisierung von 2D-Schichten aus Metall(hydr)oxidverbindungen zu vollziehen. Ein Nachteil etablierter Methoden zur Fertigung dieser ultradünnen Schichten ist der technologische sowie materielle und energetische Aufwand, der bei Verfahren des Sputterns, des Pulsed Laser Depletions, der physikalischen/chemischen Gasphasenabscheidung oder bei galvanischen Methoden notwendig ist [Novoselov1 / Zhang1 / Perea-López / Xu1]. Zusätzlich ist bei den meisten Verfahren die Handhabung von Vakuumtechnologie obligatorisch.

In diesem Zusammenhang ergeben sich umweltrelevante Defizite der Beschichtungsmethoden. Zum einen in Form von hohem Energieaufwand zum Betrieb der genannten Geräte, sowie bei vorgelagerten Anfertigungen von bspw. Targets für das Sputtern. Zum anderen als umweltbelastende Reststoffe des Beschichtungsverfahrens, bspw. toxische Vorstufenlösungen, wie Chrom-, Arsen-, und Cyanidverbindungen [Agrawal] bei galvanischen (Elektroplattierung) Beschichtungsverfahren. Diese müssen aufwendig aus industriellen Abwässern geklärt bzw. als Kontaminationen in der Abluft gefiltert und schließlich entsorgt werden. Im Allgemeinen obliegt der Halbleiterindustrie ein nicht vernachlässigbarer Anteil globaler Umweltverschmutzungen durch Schwermetalle und durch künstlich generierte

Verbindungen, wie GaAs und InAs, daneben Abfälle aus deren Herstellungsprozess, u. a. Arsenverbindungen und verschiedene Säuren [Chen / Gilles] sowie VOCs [Chein]. Darüber hinaus sind hiermit zeit- und kostenintensive Monitoring- sowie Renaturierungsprojekte zur Aufreinigung der Hydro-, Geo- und auch der Atmosphäre [Joshi / Mulligan] notwendig, um Altlasten aus vergangener internationaler Historie der Metall- und Halbleiterindustrie aufarbeiten zu können.

Die o. g. technischen Errungenschaften sind aber für unsere Zivilisation unentbehrlich geworden, womit angesichts der genannten Umweltproblematik für zukünftige Verfahren mehr denn je das Gebot der Nachhaltigkeit zu gelten hat. Besonders die Abdeckung des primären Energiebedarfs ist im Hinblick auf die Endlichkeit fossiler Energieträger an ein Bewusstsein gebunden, auf regenerative Energien und Umweltprozesstechniken in Zukunft angewiesen zu sein. Stellvertretend hierfür ist die stetige Weiterentwicklung von Dünnschichtsolarzellen oder genauer von Werkstoffen, denen die Ausnutzung des intrinsischen Photoeffektes, bei Flächen mit geringer vertikaler Ausdehnung, inne wohnt. Unter der zusammenfassenden Beschreibung „Dünne Schichten“ bilden miniaturisierte Komponenten die Grundlage dieser Technologie. Damit ist die Erforschung von Effekten, wie sie nur bei Materialien mit eingeschränkten Dimension(en) auftreten, essentiell. Insbesondere elektrische Eigenschaften unterscheiden sich bei 2D-Materialien stark von ihrem 3D Pendant, dem Volumenmaterial. Hierbei kommt es zu ausgeprägten Size-Effekten, wenn ultradünne Schichten mit wenigen Atomlagen Dicke produziert werden. Z. Bsp. wird die freie Weglänge von Leitungselektronen durch vermehrte Stoßprozesse an Grenzflächen eingeschränkt [Novoselov2 / Mas-Balleste / Gupta / Wang] oder das mechanische Verhalten des Materials ist manipuliert, da die Eigenspannung durch stark verringertes Volumen des Materials einer (Multi-) Schicht beeinflusst wird [Abadias].

Es ist davon auszugehen, dass mittels Benetzung aufgebraachte dünne Metallfilme mit Dicken weniger Atomlagen durch analoge physikalische Einflüsse, wie oben beschrieben, in der Gesamtheit ihrer Eigenschaften manipuliert werden. Diese zweidimensionale Form des verwendeten Metalls bzw. metallischer Verbindung (M/LEG) auf Substrat kann damit auch originäre Eigenschaften, die abweichend von denen des Volumenmaterials sind, besitzen.

## Stand der Forschung

Ultradünne bzw. zweidimensionale Materialien (d.h. Materialien, die nur aus einer oder wenigen Atomlagen einer oder mehrerer Substanz(en) bestehen und dadurch eine nm-dünne Schicht bilden) sind nach dem folgenden Wortlaut der ISO TS 80004-13:2017 - Graphen und verwandte zweidimensionale (2D) Materialien - genormt:

„Zweidimensionale Materialien sind Materialien bei denen die Dicke (vertikale Dimension) im Nanometerbereich oder kleiner begrenzt ist und die aus ein oder mehreren Schichten bestehen. Weiterhin ist die Fläche des Materials (laterale Dimensionen) weitaus größer und nicht in der Nanoskala abbildbar. Die zweidimensionalen Schichten sind entweder singulär oder schwach gestapelt oder (chemisch/physikalisch) gebunden und können dreidimensionale Körper bilden“ [sinngemäß entnommen aus ISO].

Diese 2D-Materialien haben sich in der Vergangenheit zu einem eigenständigen Forschungsfeld entwickelt, da sich bspw. ihre elektrische Leitfähigkeitseigenschaft häufig von denen des Volumenmaterials unterscheidet. Somit sind es Materialien, die interessante Funktionen für zukünftige Technologien bieten [Novoselov2 / Mas-Balleste / Gupta / Wang]. Typische Beispiele hierfür sind Van-der-Waals-Strukturen wie Graphen, Silicen, Germanen und Gallenen (dies sind zweidimensionale Allotrope) oder Schichten aus Transition Metal Dichalcogenides wie u. a.  $\text{MoS}_2$ , die typischerweise durch Ablagerung von exfolierten Flocken auf Substrat erzeugt werden. Häufig werden diese Materialien durch Verwendung von Vakuumabscheidungsverfahren wie Atomlagenabscheidung oder chemischer Dampfabscheidung (CVD) hergestellt [Novoselov1 / Zhang1 / Perea-López / Xu1]. Trotz der jüngsten Fortschritte bei der Abscheidung von 2D-Materialien ist eine homogene Abscheidung solcher ultradünner Schichten in großen Maßstäben immer noch eine technische Herausforderung, die die Anwendbarkeit dieser interessanten Materialklasse stark einschränkt.

Eine weitere Möglichkeit 2D-Materialien herzustellen, liegt die Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht einiger flüssiger Metalle sowie deren Benetzungseigenschaft auf diversen Substraten zu Grunde [Xu2 / Lawrenz / Dickey / Daeneke]. Entgegen den bisher aufgeführten Methoden kann hierbei mit intrinsischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe gearbeitet werden, womit sich ein positives Kosten-Nutzen-Verhältnis einstellt, da keine Vakuumtechnologie, Laser, extrem hohe Temperaturen oder die Erzeugung von th.dyn. N-GG Zuständen notwendig ist. Voraussetzung hierfür ist ein moderater energetischer Aufwand

aufgrund geringer Prozesstemperaturen bedingt durch geringe Schmelztemperaturen der verwendeten Elemente. Die Tatsache, dass die meisten niedrigschmelzenden Metalle passivierende Oxidschichten ausbilden, welche zur Adsorption an Substratgrenzflächen neigen, dient ebenfalls der Schichtabscheidung durch Benetzungstechniken. Die Dicke einer solchen passivierenden Oxidschicht auf flüssigen Metall ist in Größenordnungen bspw. für Gallium bei  $d = 0,5 \text{ nm}$  [Xu2] unter normalatmosphärischen Bedingungen. Die Oxidschichten weisen durch Volumenzunahme bedingt durch vermehrte Ioneneinlagerungen aus dem umgebenden Medium ein Schichtwachstum auf. Diese Oxidschichten stellen infolge dessen einen Schutz gegen weitere chemische Modifikationen dar und können daher als Permeationsbarriere für darunter befindliche Materialien genutzt werden. An einer Oxidschicht auf flüssigem Gallium und mittels Fluoreszenzspektroskopie sowie Untersuchungen mit AFM wurde das, bspw. in [Lawrenz] nachgewiesen. Die für die Adsorption der Oxidschicht notwendigen Adhäsionskräfte lassen sich durch attraktive elektromagnetische Wechselwirkungen zusammengefasst unter der Bezeichnung Van-der-Waals-Kräfte erklären.

Bekannt sind die Fähigkeiten flüssiger Metalltropfen zur Benetzung, des Spreadings sowie der Entnetzung metallischer Filme. Dies wurde bspw. an Goldfilmen in der Referenz [Herminghaus] erörtert. Die Plastizität sowie die Fließeigenschaften flüssiger Metalle, die maßgeblich durch ihre Oxidschicht bestimmt werden, konnten mittels rheologischer Untersuchungen an Gallium-Indium-Eutektikum (EGaIn), wie in der Referenz [Dickey] nachzulesen, festgestellt werden. Dass es durch äußeren Einfluss, bspw. durch Veränderungen des Gases in der Atmosphäre, Anlegen von Spannungen oder mittels Reduktion durch Säuren möglich ist die Oxidschicht hinsichtlich ihrer Dicke oder chemischen Zusammensetzung auf einem Metalltropfen zu beeinflussen, wird in den Referenz [Bilodeau] und ausführlich in [Daeneke] dargestellt.

Mit dieser Arbeit kann am Beispiel von ultradünnen Schichten aus Metallen und metallischen Verbindungen (M/LEG) aus Bismut, Gallium, Indium und Zinn nun aber gezeigt werden, dass die beschichteten Substratflächen ausgedehnt werden konnten und darüber hinaus Multischichten mittels Benetzungstechnik realisierbar sind. Bisherige Methoden ermöglichten nur geschlossene Beschichtungen von 2D Materialien auf einer Fläche von  $\text{nm}^2$  bis mehreren  $\mu\text{m}^2$ . Recherchen nach vertikal strukturierten 2D-Multischichtsystemen, gefertigt mit Benetzungstechniken aus niedrigschmelzenden flüssigen Metallen, liefen gänzlich ins Leere.

Es existiert also ein immenser Raum für Grundlagenforschungen in der Präparation sowie in der Analyse der Struktur und der Eigenschaften dieser interessanten Materialklasse. Darüber hinaus profitieren Anwendungsbereiche konventioneller Dünnschichtkonzepte von solch angefertigten Heterokompositmaterialien aus Metall und Metall-(Hydr)oxid. Beispiele sind die Elektronik- und Optoelektronik bei denen Deckelektroden, die sich durch hohe elektrische Leitfähigkeit bei geringer optischer Dichte auszeichnen, Anwendung finden. Weitere Beispiele sind der Korrosions- und Abrasionsschutz im Maschinen- und Anlagenbau. Von Vorteil sind hier Materialfilme die sich Abriebfest, also mit hoher Adsorptionsfähigkeit an die Bauteile beschichten lassen. Chemische Modifizierungen durch Oxidation der Bauteile lassen sich durch die Materialfilme mit deren Eigenschaften der sogenannten Passivierung (Anlagerung einer Oxidschicht an Luftgrenzfläche) für gewisse Zeiträume unterbinden.

## 2. Ziel dieser Arbeit und Inhaltsübersicht

Diese Arbeit hat zum Ziel, mit Berücksichtigung von Umwelt- und Kostenfaktoren für kleine bis mittlere Filmmaßstäbe ein neues Beschichtungsverfahren zu präsentieren. Mittels der hier vorgestellten manuellen Präparationsmethodik „erzwungene Benetzung mit induzierter Filmkontraktion (iFCaFW)“ soll ein Beitrag zur Bearbeitung der oben geschilderten Problematiken geleistet werden. Primäre Zielstellungen sind außerdem die Untersuchung der Struktur und der relevanten Eigenschaften der produzierten 2D-Vertikal-Heterostruktur-Multischichten (2D-VHML) in Bezug auf verschiedene Anwendungsgebiete. Zu nennen sind hierbei, elektrische und optische Eigenschaften sowie die Langzeitstabilität hinsichtlich Umwelteinflüssen, wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur.

Es konnte gezeigt werden, dass ein alternativer und umweltfreundlicherer Filmabscheidungsmechanismus existiert mit dem ultradünne, nm-dicke Metallschichten mit Abmessungen bis Objektträgergröße produziert werden können. Darüber hinaus gelang es mit dieser Methode Multischichten bis zu über 10 vertikal gestapelten Einzelschichten zu erzeugen. Diese zeigen näherungsweise eine Multiplikation der Eigenschaften von Einzelschichten. Der Verwendung der ausgewählten Metalle liegen intrinsische Eigenschaften dieser zu Grunde, womit nur eine Auswahl des Periodensystems Anwendung fand. Diese bestimmten Metalle konnten teilweise in Reinform und teilweise nur als zuvor angefertigte Legierung zu 2D-VHML verarbeitet werden. Die Legierung (legare, lat. für binden, vereinigen) [Hoinkis] bezeichnet hierbei die technische Verarbeitung eines Schmelzprozesses von zwei oder mehreren Metallen ohne weitere Spezifizierungen. Angaben zur spezifischen Erzeugung einer der drei Grundtypen von Legierungen (eutektische Leg., Mischkristall-Leg. oder intermetallische Verbindung) [Hoinkis] innerhalb der 2D-VHML konnte erst nach den Charakterisierungsverfahren vorgenommen werden und wird gemäß des Nachweises an entsprechender Stelle im Text vorgestellt.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit metallisches Glas [Hornbogen] bei einigen Materialien innerhalb der 2D-VHML produziert zu haben. Wie die Bezeichnung schon vorwegnimmt, sind diese Metallfilme amorph und bestanden bisher nicht aus Reinelementen. Wie diese Arbeit zeigen wird, ist bei den Galliumschichten (D.h. Reinelement Gallium) kein kristalliner Zustand registrierbar, die Messungen der optischen Spektroskopie hingegen verweisen auf metallische Charakteristika.

## Inhaltsübersicht

Die inhaltliche Strukturierung der vorliegenden Arbeit liefert sukzessive, die entwickelte Beschichtungsmethode iFCaFW im Detail, gibt Einblicke in die materialbezogenen Grenzen der Methode, geht ausführlich über die strukturelle und physikalische Analyse bis hin zu den Anwendungsbereichen der erzeugten 2D-VHML aus flüssigen Metallen und metallischen Verbindungen. Die Gemeinsamkeiten der Schichtsysteme aus 2D-VHML, wie Ausbildung einer Gleichgewichtsfilmdicke als finale Beschichtung auf vornehmlich Kalk-Natron-Glas Substraten mit  $d = 3 - 6$  nm pro Schicht in Abhängigkeit der gewählten Komponenten, sowie signifikante strukturelle und physikalische Unterschiede der Multischichtsysteme verschiedener Elemente bzw. Legierungen werden ausführlich dargelegt und diskutiert.

In dieser Arbeit wird zunächst elementares Gallium strukturell mit röntgenografischen Techniken und anschließend physikalisch mit (Kraft)mikroskopischen, spektroskopischen und elektrischen Methoden untersucht. Bei der Untersuchung mittels Röntgenreflexion stellte sich heraus, dass jede abgeschiedene Schicht aus einem ultradünnen metallischen Kern im einstelligen nm-Bereich umhüllt von einer noch dünneren Hydroxidschicht besteht. Die Röntgendiffraktionsmessungen lieferten den Beitrag, ein amorphes bzw. röntgenamorphes Material abgeschieden zu haben. Die spektroskopischen Messungen zeigen metallische Charakteristika und unterstreichen die anfänglich hohe elektrische Leitfähigkeit des Materials, welches sich mit der Anzahl abgeschiedener Schichten an Werte des Volumenmaterials approximieren lässt. Alterungserscheinungen, begleitet durch Verluste elektrischer Leitfähigkeit wurden mittels Zeitreihenmessungen dokumentiert, wobei sich abzeichnete, dass Multischichtsysteme mit mehr als zwei Schichten langzeitstabil vorliegen.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen können Erkenntnisse über andere Elemente bzw. Legierungen aus Gallium, Bismut, Indium und Zinn mit, dem elementaren Gallium ähnlichen, Eigenschaften geschöpft werden. Daraus zeichnen sich materialbezogene Machbarkeitsgrenzen ab, womit geeignete Materialien für die Beschichtungsmethode sondiert wurden. Die Untersuchten metallischen Verbindungen bzw. Legierungen sind in zwei Gruppen „Legierungen mit Bestandteil Gallium“ und „Legierungen ohne Bestandteil Gallium“ unterteilt. Innerhalb dieser zwei Gruppen gibt es die strukturellen Fraktionen amorph und kristallin. Diese unterscheiden sich wiederum in ihren elektrischen und optischen Eigenschaften.

Anschließend werden Eigenschaften bestimmter Multischichtsysteme aus Bismut diskutiert, deren aufgezeichnete Effekte sich nur aus halbleiterphysikalischer Betrachtungsweise erklären lassen. Es wurden bei den produzierten ultradünnen Schichten aus Bismut Effekte, wie Photoaktivität, Ionenleitfähigkeit sowie reversible Luftfeuchtesensitivität detektiert, worauf hin diese systematisch untersucht und quantifiziert wurden. Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Beleuchtungsstärke bei den Präparationen aus Bismut führt zur Beschreibung der ultradünnen Filme als Light-Depending-Resistor (Fotowiderstand). Eine beispielhafte Anwendung der so produzierten 2D-VHML aus Bismut als neuartiger Mehrwege – Umweltsensor für Beleuchtungsstärke, Temperatur und Luftfeuchtigkeit wird gegeben.



### **3. Materialien, experimentelle Techniken und allgemeine Grundlagen**

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien und Methoden sowie die theoretischen physikalischen Grundlagen zusammengefasst. Dieses Kapitel dient der Information über experimentelle Techniken und liefert den theoretischen Hintergrund zum Verständnis der, in folgenden Kapiteln aufgezeigten Messungen.

#### **3.1 Materialien**

Die, in dieser Arbeit vorgestellten, ultradünnen Filme wurden aus hochreinen Metallen: Zink: 98,5% / Bismut, Silber und Zinn: 99,99% / Germanium: 99,999% / Gallium und Indium: 99,9999% (Haines & Maassen Metallhandelsgesellschaft mbH, Bonn) angefertigt. Die hochreinen Metalle wurden mittels Heizplatte (VELP Scientific, Inc, Bohemia, NY 11716 - U.S.) aus Metall -blöcken, -shots oder -pulvern in einem Messbecher (Duran Borosilikate, DWK Life Sciences GmbH, Wertheim/Main, Germany) aufgeschmolzen. Für die Herstellung von metallischen Verbindungen wurden die einzelnen Metalle auf einer Präzisionswaage (OHAUS Europe GmbH, Nänikon, Schweiz) abgewogen und anschließend gemeinsam in einem Messbecher (siehe oben) aufgeschmolzen. Eine Homogenisierung der flüssigen metallischen Verbindungen wurde durch Rühren vorgenommen.

Die für diese Arbeit beschichteten Substrate bestehen aus Kalk-Natronglas (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Germany). Die Substrate wurden vor der Beschichtung einer nasschemischen RCA - Reinigung unterzogen. Die RCA – Reinigung wurde von ihrem Namensgeber der Radio Corporation of America entwickelt [Kern]. Bei dem, für die Mikroelektronikindustrie entwickelten, Reinigungsverfahren kamen deionisiertes Wasser, Ammoniumhydroxid und Wasserstoffperoxid im Massenverhältnis von 5:1:1 zum Einsatz. Die Chemikalien hierzu wurden von Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Germany bezogen.

#### **3.2 Optische Mikroskopie**

Sämtliche, für diese Arbeit erzeugten mikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Olympus – BX61WJ (Olympus K. K., Shinjuku, Japan) vorgenommen. Das Mikroskop wurde für alle Aufnahmen als Auflichtmikroskop betrieben. Die Aufnahme der Fotos wurde mit dem im Mikroskop installierten CCIR Kamerasystem (Olympus K. K., Shinjuku, Japan) realisiert. Für

einige Aufnahmen wurden Polarisationsfilter verwendet. Zur Darstellung der Bilder vom Kamerasystem und zur Einstellung der Bildgröße sowie des Bildkontrastes wurde eine Windows-Software (CAM-Version: V1.04.01) verwendet.

### 3.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie als Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie ist ein topografisches Verfahren, welches in der Oberflächenanalytik unabhängig vom Materialtyp (keine elektrisch leitfähigen Substrate oder Filme notwendig) eingesetzt werden kann. Für die hier gezeigte Oberflächenanalytik wurde ein Multimode Rasterkraftmikroskop mit einem Nanoscope Controller (Veeco, Santa Barbara CA) betrieben und mittels Software Nanoscope IIIa Auswertungen vorgenommen. Mehr zum Geräte Set-Up ist in der Referenz [Mohamad] nachzulesen. Während der Messungen befindet sich das AFM Gerät in einem Stativ auf einer Granitplatte, die an Gummibändern hängt. Dies dient der Verhinderung der Einkopplung von Gebäudeschwingungen in das Gerät und erlaubt damit nanoskopische Aufnahmen ohne Einfluss von äußeren Systemschwingungen. Die folgende Abbildung 1 zeigt den Regelkreis eines AFM Messgeräts in vereinfachter Form.

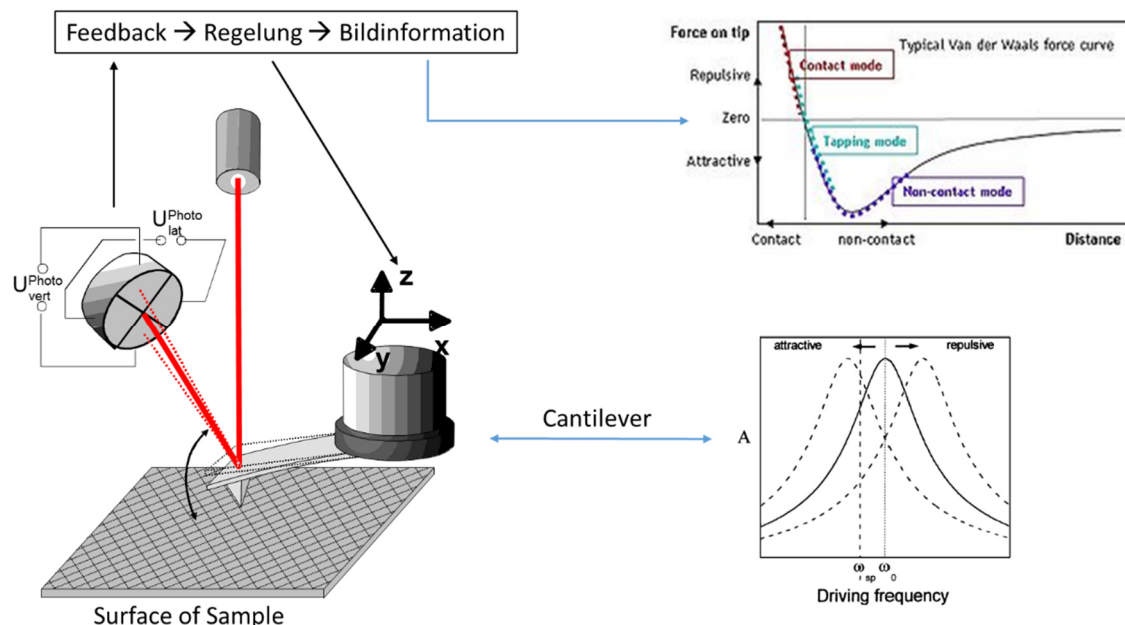


Abbildung 1: Regelkreis eines Rasterkraftmikroskops (schematisch, links) mit Darstellung der Resonanzfrequenz  $\omega_0$ , der Antriebsfrequenz  $\omega_{i\,sp}$  und der Frequenzverschiebung (gestrichelte Linien) durch attraktive/repulsive Wechselwirkung am Tip (rechts unten) sowie den drei möglichen Betriebsmodi (rechts oben). (entnommen aus Referenz [Helm]).

Neben dem Kontakt- und Nicht-Kontakt-Modus kann das Gerät im sog. Tapping-Modus betrieben werden. Der Kontaktmodus arbeitet mit einem mechanischen Kontakt zwischen Messnadelspitze (Tip) und Filmoberfläche. Hierbei wird die Messnadelspitze über den Film gerastert, wobei diese durch die elektrostatische Abstoßung (Repulsion) der Oberflächenstruktur stark ausgelenkt wird. Die Photodiode detektiert die Biegung der Messnadel (Cantilever) und den sich dadurch verändernden Reflexionswinkel des Laserstrahls [Büschner]. Aufgrund der notwendigen Biegung der Messnadel eignen sich nur sehr glatte und harte Filmoberflächen für den Kontakt-Mode [Büschner]. Im Nicht-Kontakt Mode berühren sich Messnadelspitze und Filmoberfläche niemals. In diesem Modus wird immer im Bereich der elektrostatischen Anziehung (Attraktion) gearbeitet [Mohamad]. Die Messnadel erleidet auch hier Biegebeanspruchung dessen Detektion durch Laser und Photodiode schließlich zur Erzeugung eines Abbilds der Filmoberfläche führt. Die für diese Arbeit erstellten Aufnahmen wurden im Tapping Modus produziert. Beim Tapping-Modus wird die Messnadel samt Spitze (schmäler Antimon-dotierter Siliciumsteg mit einer Antimon-dotierten Siliciumkristallspitze, Spitzendurchmesser  $< 10\text{ nm}$ , Federkonstante  $k = 40\text{ N/m}$ , Resonanzfrequenz  $\omega_0 = 300\text{ kHz}$  des Herstellers: Bruker, Karlsruhe, Deutschland) durch eine, an das Piezoelement (grauer Zylinder mit eingezeichnetem Koordinatensystem in Abbildung 1 links) angelegte Wechselspannung, in Schwingung (Antriebsfrequenz) versetzt. Die Antriebsfrequenz (Drive Frequency) liegt nahe der aber nicht auf der Resonanzfrequenz, um eine Resonanzkatastrophe zu verhindern. Das verbaute Piezoelement ist im Stande eine Elongation/Kontraktion (Längs-Effekt) durch Anlegen einer Spannung und daraus resultierender Polarisierung im Kristall (inverser Piezoeffekt) vorzunehmen. Diese erzwungene Schwingung wird durch periodische Volumen- Zu- bzw. Abnahme des Kristalls (häufig Blei-Zirkonat-Titanatmaterialien) generiert und über die Messnadel mit bekannter Federkonstante auf die Messnadelspitze übertragen. Es existieren zwei Bauarten, zum einen kann das Piezoelement in der Probenaufnahme verbaut sein oder es ist, wie in der Abbildung 1 dargestellt, oberhalb der Probe als Aufnahme der Messnadel ausgestaltet. Die Position der Spitze auf der Probe wird bei der Messung permanent mittels Laser auf den Photodetektor abgebildet. Die Spitze wechselwirkt mit der Probenoberfläche gemäß der Van-der-Waals-Wechselwirkung, die die attraktive Kraft verursacht. Limitiert wird die Annäherung der Spitze an die Filmoberfläche aufgrund der Amplitude der gemessenen Schwingung. Die Veränderung der Schwingung, verursacht durch die Wechselwirkung mit der Filmoberfläche, kann während des Vorgangs durch Abweichung

der erzwungenen Schwingung (eingestellt durch die Antriebsfrequenz  $\omega_{isp}$ ) registriert werden. Die sich der Oberfläche nähernde schwingende Messnadelspitze wird vom Gerät zurück geregelt bevor es zu einem mechanischen Kontakt mit der Oberfläche kommt. In der Initialjustierung ist zunächst der, von der Rückseite der Messnadelspitze reflektierte Laserstrahl, auf das Zentrum der vier Einheitsflächen der Photodiode fokussiert. Mit der Abweichung vom Zentrum zu einer der vier Einheitsflächen wird die vertikale Auslenkung bzw. Torsion der Messnadel registriert. Damit ist die Software im Stande, aus den erläuterten Schwingungsdifferenzen, die Abweichung vom Photodiodenzentrum als topografisches Abbild der Filmoberfläche zu berechnen. Mit einer, der Spitzengeometrie (hier Kegelförmig) geschuldeten, maximalen Auflösung von 0,1 nm vertikal und  $< 10$  nm horizontal kann mit diesem Verfahren die Oberflächentopografie Linie für Linie abgerastert und für Flächen von  $\text{nm}^2$  bis  $\mu\text{m}^2$  ein 2-dimensionales bzw. 3-dimensionales Abbild der Oberfläche durch Detektierung nanomechanischer Kräfte aufgezeichnet werden.

### 3.4 UV/Vis/NIR - Spektroskopie

Optische Absorptionsmessungen wurden mit einem Double Beam Lambda 900 Spektrometer (Perkin-Elmer, Rodgau, Deutschland) durchgeführt. Deuterium- und Halogenlampen liefern elektromagnetische Strahlen im UV- optischen- und nahinfraroten Teil des Spektrums. Die folgende Abbildung 2 zeigt schematisch den Messaufbau.

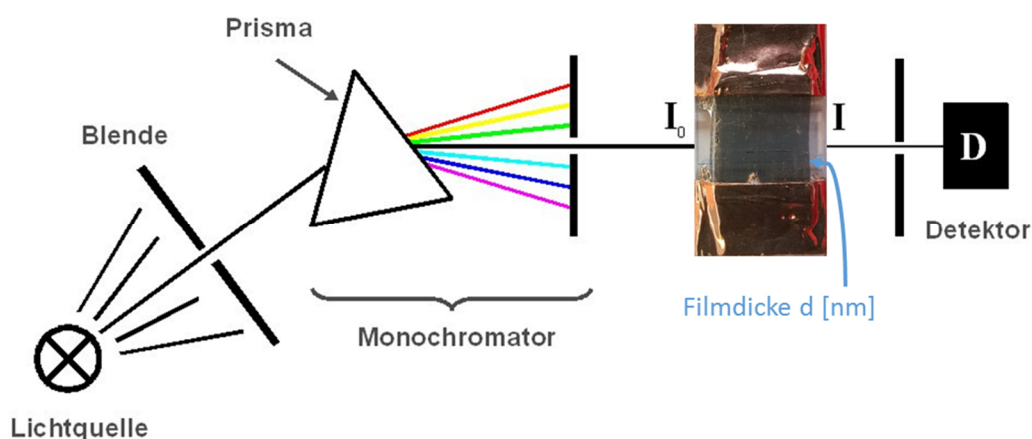


Abbildung 2: Schematischer Strahlengang durch einen auf Glas präparierten Dünnsfilm, exemplarisch ist hier eine, wenige nm-dicke Multischicht aus  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  in den Strahlengang eingefügt. (Schema entnommen aus Referenz [Bielefeld]).

Die ultradünnen Filme wurden mit bekannten Wellenlängen durchstrahlt und, gemäß dem Lambeert-Beerschen-Gesetz, Formel 1), die Absorption durch die Filme gemessen. Die Lichtintensität fällt dabei exponentiell mit der durchstrahlten Dicke  $d$  der Filme. Das Absorptionsvermögen der Filme ergibt sich also aus dem Quotienten der einfallenden Lichtintensität  $I_0$  und der detektierten Lichtintensität nach dem Film  $I$ . Diese ist in folgender Formel [Meichsner] abhängig von der Filmdicke  $d$  sowie dem materialspezifischen Absorptionskoeffizienten  $\alpha'$ .

Formel 1 
$$A = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \alpha' \cdot d$$

Aufgrund der linearen Darstellung in den Grafiken ist der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  wie folgt zu betrachten:

Formel 2 
$$\alpha = \alpha' \cdot \ln 10$$

Da die verwendeten Substrate aus Kalk-Natronglas ein Transmissionsfenster von ca. 330 - 2500 nm haben, liegen die aufgezeichneten Datensätze in einem Wellenlängenbereich von 340 - 2400 nm. Zum Vergleich der Ergebnisse wurde für jeden Film ein Mittelwert im Bereich von 380 - 2200 nm berechnet. Dies ist möglich, da die Messergebnisse unstrukturierte Absorptionskurven (keine Peaks) zeigen. Des Weiteren ist ein breites Absorptionsspektrum oberhalb der Plasmafrequenz typisch für Metalle. Der genutzte Messbereich liegt über den Plasmafrequenzen der verwendeten Metalle, womit die eindringende Strahlung nicht ohne Wechselwirkung mit den freien Elektronen des Materials transmittiert werden kann.

Durch Bildung der Mittelwerte der Absorptionen pro Schichtzahl  $N$  und durch Auftragung dessen gegen die Dicke  $d$  der Schichtzahl  $N$  konnte der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  aus der Steigung der daraus entstandenen linearen Funktion bestimmt werden.

### 3.5 Elektrische Leitfähigkeitsmessung (DC)

Bei der elektrischen Leitfähigkeitsmessung (Gleichstrommessung) wird eine Spannung  $U$  an einen ultradünnen Film in Zweipunktaufbau angelegt. D.h. die Filme werden mittels zwei Elektroden, über die eine Spannung angelegt wird, konnektiert. Mit den gleichen Elektroden wird die Stromstärke  $I$  gemessen. Die folgende Abbildung 3 zeigt das Schema zur Ermittlung des spezifischen Widerstands  $\rho$  über den Stromfluss  $I$  in Richtung der Längsachse des Films  $\ell$ .

Die Eintritts- und Austrittsfläche des Stroms  $I$  definiert sich über  $A_{\text{ein,aus}} = b \cdot d$  mit der Dicke  $d$  des Films. Die geometrischen Größen sind die Länge  $\ell$  und die Breite  $b$  des Films, wie in Abbildung 3 zu sehen.

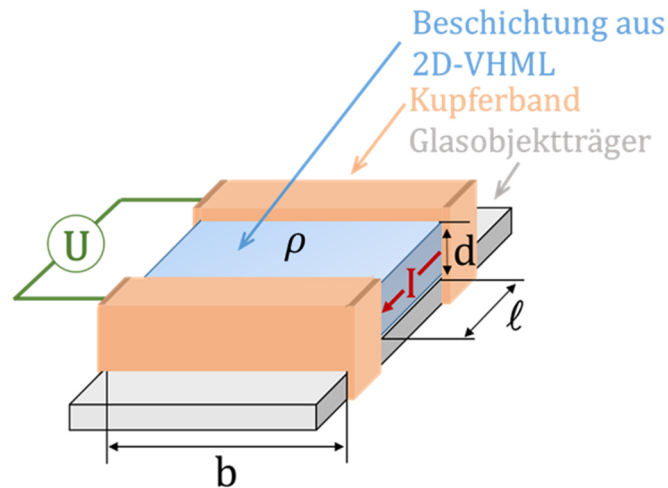


Abbildung 3: Schema zum Stromfluss durch die 2D-VHML auf einem elektrisch isolierenden Glasobjektträger.

Für alle in dieser Arbeit vorgestellten Leitfähigkeitsmessungen wurde ein Kombigerät aus Wellenformgenerator mit digitalen Ampere- und Voltmetern verwendet (Ernst Fischer GmbH KG, Freudenstadt, Deutschland). Die Aufzeichnung der Daten wurde teilautomatisiert mit der Software Highlink Power elneos five V1.1.0.6 vorgenommen. Die eigens für diese Arbeit entwickelte Filmnachbereitung samt Konnektierung wird in späteren Kapiteln detailliert erläutert. Aufgrund der produzierten komplexen Schichtstrukturen von Multischichten konnte eine Vierpunkt-Messmethode mittels aufgelegter Spitzelektroden nicht durchgeführt werden. Hiermit wäre nur die Leitfähigkeit der obersten Schicht(en) gemessen worden, nicht aber die Leitfähigkeit der vertikal gestapelten Schichten zwischen oberster Schicht und Substrat. Der Grund hierfür liegt in der vertikalen Inhomogenität des Materials, d. h. in der Separierung der metallischen Komponenten durch Hydroxidschichten. Vierpunkt-Messmethoden setzen ein strukturell homogenes sowie isotropes Material voraus [Heaney]. Die mittels der hier vorgestellten Leitfähigkeitsmessung erhaltenen U-I-Kennlinien folgen dem Ohm'schen Gesetz  $R = \frac{U}{I} = \text{konstant}$ , womit die Berechnung des elektrischen Flächenwiderstands dünner Schichten mit der folgenden Formel [Heaney] durchgeführt wird:

Formel 3

$$R_S = \frac{U}{I} \cdot \frac{b}{\ell}$$

Wobei der Flächenwiderstand  $R_S$  [ $\Omega$ ] aus angelegter Spannung  $U$  [V], gemessener Stromstärke  $I$  [A], Filmbreite  $b$  [m] und Filmlänge  $\ell$  [m] berechnet wird. Die Filmlänge  $\ell$  definiert hierbei auch den Abstand der beiden Elektroden bzw. der angebrachten Kupferbänder. Die Spannung  $U$  ist während der Messung konstant.

Der spezifische elektrische Widerstand  $\rho$  [ $\Omega\text{m}$ ] kann in Folge der Messung von Flächenwiderstand  $R_S$  [ $\Omega$ ] sowie der Berechnung der Dicke  $d$  [m] des Films mithilfe der XRR Messungen berechnet werden. Die Formel [Schroder] hierfür lautet:

Formel 4 
$$\rho = R_S \cdot d$$

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  [ $\frac{1}{\Omega\text{m}} = \frac{\text{S}}{\text{m}}$ ] (Drude – Leitfähigkeit) ist der reziproke Wert des spezifischen Widerstands [Hofmann]:

Formel 5 
$$\sigma = \rho^{-1} = \frac{n_e q^2 \tau}{m_e}$$

Mit:  $n_e$  = Ladungsträgerdichte (Elektronen),  $q$  = Elementarladung,  $m_e$  = Elektronenmasse und  $\tau$  = Relaxationszeit der Ladungsträger

Die Relaxationszeit  $\tau$  der Elektronen im elektrischen Leiter ist abhängig von der Summe der Streuprozesse, die sich im Wesentlichen aus Streuung an Elektronen, Phononen und Defekten ergeben. Da die Relaxationszeit  $\tau$  proportional zur Mobilität  $\mu_e$  der Ladungsträger (Elektronen) ist, lässt sich die obige Gleichung auch formulieren als Formel [Hofmann]:

Formel 6 
$$\sigma = n_e \mu_e q$$

Für den Fall, dass das Material ein Halbleiter ist, erweitert sich die obige Gleichung zu [Wagemann]:

Formel 7 
$$\sigma = q(\mu_n n_e + \mu_p n_p)$$

Hierbei ist nun:  $\mu_{n,p}$  = Mobilität der Elektronen/Defektelektronen und

$n_{e,p}$  = Konzentration der Elektronen-/Defektelektronen.

Die Größenordnungen der elektrischen Leitfähigkeiten liegen bei Metallen, d.h. elektrischen Leitern bei  $> 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ , für Nichtleiter (Isolatoren) bei  $< 10^{-8} \text{ Sm}^{-1}$  und für temperatur- und druckabhängige Halbleiter, deren elektrische Eigenschaften durch Dotierungen beeinflusst

werden, im Zwischenbereich bei  $10^{-8} - 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ . Ausführliche Beschreibungen elektrischer Eigenschaften von Halbleitern werden in Kapitel 4.4.2 aufgezeigt.

### 3.6 Hall-Effekt-Messung

Die Messungen des Hall-Effekts werden mittels dem Hall-Charakterisierungssystem der Linseis Messgeräte GmbH (Selb, Deutschland) an Filmen vorgenommen, die, wie in der folgenden Abbildung 4 zu sehen, im sog. Van-der-Pauw Set-Up [Versnel] im Hallmessgerät installiert werden.

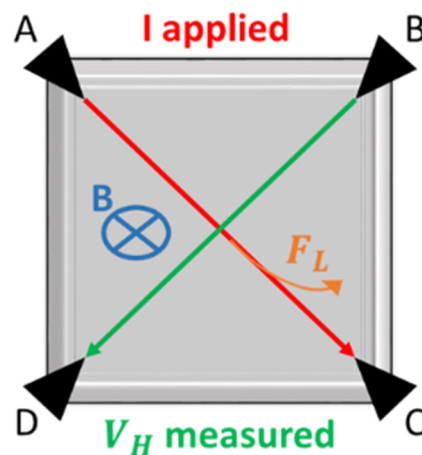


Abbildung 4: Schema der Hall-Effekt-Messung. Die graue Fläche stellt den Film auf einem Glasobjektträger dar. Die schwarzen Dreiecke sind vier an den Film angelegte Goldelektroden.

Das Gerät arbeitet mit einer Magnetfeldstärke, welche manuell auf -0,72 T, 0 T oder 0,72 T eingestellt wird. Jede Messung muss bei den o.g. Magnetfeldstärken durchgeführt werden. Das Magnetfeld  $B$  verläuft, wie in der Abbildung 4 zu sehen, aus der Bildebene heraus, also orthogonal durch die Filmfläche. Ist kein Magnetfeld  $B$  (0 T) angelegt, folgen die Ladungsträger streng einer Richtung entsprechend des angelegten Stroms  $I$  von Elektrode A nach C (roter Pfeil in Abbildung 4), es gibt nur eine Wegkomponente des elektrischen Feldes  $E$ . Bei angelegtem Magnetfeld  $B$  (-0,72 T bzw. 0,72 T) wechselwirken die Ladungsträger. Es kommt zur Ablenkung und damit zur Aufspaltung in zwei Wegkomponenten des elektrischen Feldes, in  $E_x$  und  $E_y$ . Die Komponente  $E_x$  entspricht noch der ohne angelegtes Magnetfeld. Die Stromdichte  $J$  ergibt sich mit  $E_x$  aus der Drude-Leitfähigkeit [Bradley]:

Formel 8

$$J = \sigma \cdot E_x = \frac{\tau q^2 n_e}{m_e} \cdot E_x$$



Die Komponente  $E_y$  entsteht durch den Einfluss des Magnetfeldes  $B$ . An die Komponente  $E_y$  ist die Kompensation der Lorenz-Kraft  $F_L$  geknüpft, der die Ladungsträger ausgesetzt sind [Bradley].

Formel 9 
$$\sigma E_y = \frac{\tau q}{m_e} \cdot J \cdot B$$

Der Hall-Koeffizient  $R_H$  ergibt sich somit aus der, vom Magnetfeld beeinflussten  $y$ -Komponente des elektrischen Feldes [Bradley]:

Formel 10 
$$E_y = R_H \cdot J \cdot B = \frac{1}{qn_e} \cdot J \cdot B$$

Die Messung des Hall-Koeffizienten  $R_H$  erfolgt hierbei über die Messung der Hall-Spannung  $V_H$ . Während ein Strom  $I$  (roter Pfeil in Abbildung 4) diagonal angelegt und eine (Hall)-Spannung  $V_H$  (grüner Pfeil in Abbildung 4) diagonal und  $90^\circ$  verdreht zum Strom gemessen wird. Die Ladungsträger erfahren, wie oben beschrieben, durch das angelegte Magnetfeld ( $B$ ) eine ablenkende Kraft (Ladungsträgerdrift), woraus die Lorentzkraft  $F_L$  resultiert. Die Ablenkung der Ladungsträger beeinflusst die Relaxationszeit  $\tau$  und hat eine Anreicherung der Ladungsträger auf einer Filmseite zur Folge, wodurch eine Potentialdifferenz, d.h. eine Spannung generiert wird. Diese (Hall)-Spannung  $V_H$  ist messbar. Für den Fall, dass  $V_H$  und  $F_L$  gleich groß sind (denn für die Ladungsträger, die den Film passieren, muss die Hallspannung  $V_H$  die Lorentzkraft  $F_L$  in Gegenrichtung kompensieren), existiert ein Gleichgewichtszustand. Hiermit ist durch bekanntes  $B$  und  $I$  unter Hinzunahme der Schichtdicke  $d$  der Hall-Koeffizient  $R_H$  mittels folgender Formel [Linseis] aus der gemessenen Hall-Spannung  $V_H$  berechenbar:

Formel 11 
$$R_H = \frac{(\pm)V_H \cdot d}{I \cdot B}$$

Des Weiteren kann mittels Vorzeichen der gemessenen Hallspannung  $V_H$  die dominierende Art an Ladungsträgern bestimmt werden, wobei  $[-]=e$ =Elektronen und  $[+]=p$ =Defektelektronen sind. Neben dem Hall-Koeffizient  $R_H$  kann hiermit die dominante Ladungsträgerkonzentration  $n_{e,p}$  [Bradley] ermittelt werden.

Formel 12 
$$n_{e,p} = (\pm) \frac{1}{R_H \cdot q}$$

Zur Anwendung auf Halbleitermaterialien ergibt sich der Hall-Koeffizient  $R_H$  aus der Formel [Frankl]:

Formel 13

$$R_H = \frac{n_p \mu_p^2 - n_e \mu_e^2}{q(n_p \mu_p + n_e \mu_e)^2}$$

Da die Ladungsträgerdichte  $n_{e,p}$  bei Halbleitermaterialien temperaturabhängig, hingegen bei Metallen die Mobilität  $\mu_{e,p}$  aber nicht die Ladungsträgerdichte temperaturabhängig ist, wurden die Hall-Effekt-Messung während der Applikation von Temperaturrampen im Bereich 20 – 100 °C durchgeführt.

### 3.7 Röntgenreflexion (XRR)

Die Röntgenreflektometrie ist eine Methode zur Charakterisierung von dünnen Schichten, vornehmlich bei Dicken von 1 nm bis ca. 100 nm. Diese Methode liefert Erkenntnisse über Schichtdicken  $d$ , Elektronendichten  $\rho_{el}$  sowie Rauigkeiten  $\sigma_R$  von internen Grenz- und Oberflächen. Gemessen wird in einer spekularen Konfiguration (symmetrische Bragg-Brentano-Geometrie) indem beide Arme des Goniometers (Strahlungsquelle und Detektor) in äquivalenten Winkeln eingestellt werden. Gemessen wird bei Einfallswinkeln von 0,1 bis 10°, relativ zur Filmoberfläche. Es wird mit sehr geringen Strahldivergenzen (laterale Kohärenzlänge  $\approx 10 \mu\text{m}$ ) gearbeitet.

Die Messungen wurden mit einem Seifert XRD 3003 TT diffractometer (Seifert, Hamburg, Germany) bei einer Kupfer-charakteristischen Wellenlänge Cu-K $\alpha$  von 0,1542 nm durchgeführt. Die Anregungsspannung betrug 40 kV bei einem Röhrenstrom von 40 mA.

Die elektromagnetische Welle des Röntgenstrahls wird an der Luft-Grenzfläche auf dem Film sowie an der Substratgrenzfläche innerhalb des Films reflektiert. Die reflektierten und transmittierten Wellen interferieren, es entstehen schichtcharakteristische Oszillationen (Kiessig-Fringes), die mit zunehmenden Wellenvektor  $Q_z$  an Intensität verlieren. Die Anfangsintensität, die Stärke der Dämpfung der Intensität und der Oszillationen sowie die Höhe, Weite und Abstand der Kiessig- Fringes gibt Aufschluss über die Materialeigenschaften des durchstrahlten Films. Im Fall von Periodizitäten in Multischichten können Bragg-Peaks als Konsequenz von Interferenzen an vertikal strukturidentische Wiederholeinheiten entstehen. Die XRR Messungen sind unabhängig von der Kristallinität des Films. Das macht es zu einem geeigneten Instrumentarium für kristalline als auch für amorphe Materialien.

Eine ausführliche Beschreibung von Röntgenreflexion an Einfachschichten ist nachzulesen in der Referenz [Ahrens]. Das Thema der Mehrfachreflexionen wird in der Referenz [Soltwedel]

behandelt. Eine komplette mathematische Herleitung des Rekursionsalgorithmus ist nachzulesen in der Referenz [Parratt].

Für spekulare Reflexion (reflektierte Strahlen, die im gleichen Winkel bzgl. der Normalen, wie der eintreffende Strahl abgegeben werden) einer elektromagnetischen Welle, hängt die Information (Amplitude) über das Material an dem die Welle transmittiert/reflektiert wurde von der z-Komponente des Wellenvektortransfer  $Q_z$  ab [Ahrens].

Formel 14 
$$Q_z = (\vec{k}_f - \vec{k}_i)_z = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i))$$

Mit:  $Q_z$  = Wellenvektortransfer z-Achse

$k_i, k_f$  = einfallender Strahl, reflektierter Strahl bzgl. der z-Achse

$\alpha_i, \alpha_f$  = Einfallswinkel des Strahls, Ausfallswinkel des Strahls

Da nur der spekulare Teil (eintreffende und reflektierte Strahlung senkrecht zur Filmebene) der gesamten reflektierten Strahlung zur Messung genutzt wird, ist  $\alpha_f = \alpha_i$  und die letzte Formel vereinfacht sich zu:

Formel 15 
$$Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\alpha_i)$$

Der Brechungsindex  $n$  ist eine materialspezifische, dimensionslose, optische Größe. Er gibt das Verhältnis zwischen Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$  zur Lichtgeschwindigkeit im Material  $c_m$  einer elektromagnetischen Welle wieder.

Formel 16 
$$n = \frac{c_0}{c_m}$$

Für Wellenlängen im Bereich des sichtbaren Lichts ist  $n > 1$ . Untersucht man Stoffe mit Wellenlängen von Röntgenstrahlen, ist aber  $n < 1$ . Dies begründet sich in der Tatsache, dass Phasengeschwindigkeiten, also Ausbreitungsgeschwindigkeiten hochfrequenter Wellen, im Material größer sein können als die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Der komplexwertige Brechungsindex  $\tilde{n}$  setzt sich zusammen aus dem Realteil  $n$  sowie dem Imaginärteil  $i\beta$  und wird berechnet mit:

Formel 17 
$$\tilde{n} = n - i\beta = 1 - \delta - i\beta$$

Der Realteil  $n = 1 - \delta$  steht für die Dispersion, seine Größe ist daher abhängig von der Frequenz der eintreffenden Strahlung. Das Dekrement  $\delta$  ist proportional zur Elektronendichte  $\rho_{el}$  und wird berechnet mit:

*Formel 18* 
$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \cdot \lambda^2 \cdot \rho_{el}$$

Es wird hierbei der klassische Elektronenradius  $r_e = 2,82 \cdot 10^{-15}$  m und die Wellenlänge  $\lambda = 0,1542$  nm der eintreffenden Röntgenstrahlung verwendet.

Der Imaginärteil  $\beta$  des komplexwertigen Brechungsindex ist verantwortlich für die Absorption der Strahlung bzw. für die Dämpfung der Amplitude der elektromagnetischen Welle bei Wechselwirkung mit Materie, er wird errechnet aus dem linearen Massenschwächungskoeffizienten  $\mu_m$ , einer materialspezifischen Größe:

*Formel 19* 
$$\beta = \frac{\mu_m \cdot \lambda}{4\pi} = \frac{\lambda}{4\pi} \cdot \frac{\sum \Phi}{V_M}$$

Mit:  $\sum \Phi$  = Summe der Streuquerschnitte der Atome/Moleküle [nm<sup>2</sup>]

$V_M$  = Molvolumen der Atome/Moleküle [nm<sup>3</sup>]

Bei Wellenlängen  $\lambda$  von Cu-K $\alpha$ : 0,1542 nm liegen empirische Ermittlungen von  $\delta$  und  $\mu_m$  gewöhnlich bei  $10^{-6} \dots 10^{-8}$  [Soltwedel].

In der Optik werden die Winkel zum Lot (Orthogonale zur Oberfläche) definiert. In der Röntgenreflektometrie hingegen werden die Winkel zur Oberfläche gemessen. Somit ergibt sich das Brechungsgesetz nach Snell in Formel 20:

*Formel 20* 
$$\cos(\alpha_i) = n \cdot \cos(\alpha_t)$$

Mit:  $\alpha_i$  = eintretender Strahl

$\alpha_t$  = transmittierter Strahl

$n$  = Brechungsindex

Für den Fall, dass der eintretende Röntgenstrahl einen bestimmten Winkel, den kritischen Winkel  $\alpha_c$  unterschreitet ( $\alpha_i < \alpha_c$ ), entsteht Totalreflexion mit der Konsequenz, dass der Winkel des transmittierten Strahls  $\alpha_t = 0$  wird. Hierbei kann der kritische Winkel ausgedrückt werden mit:

Formel 21

$$\alpha_c = \frac{\sqrt{2\pi \rho_{el} r_e}}{k}$$

Die Fresnelreflexion am Substrat ist bei jeder Messung vorhanden, so dass eine Normierung (Division) der gemessenen Reflexionsintensitäten bzgl. der Fresnelreflexion vorgenommen wird. Der Fresnel-Reflexionskoeffizient oder kurz Fresnel-Koeffizient  $r_F$  ergibt sich aus folgenden Größen:

Formel 22

$$r_F = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}$$

Mit:  $k_{i,z}$  = Wellenvektor der eintretenden Welle in z-Richtung

$k_{t,z}$  = Wellenvektor der transmittierten Welle in z-Richtung

Bei einer ideal glatten Oberfläche fällt die gemessene reflektierte Strahlung  $R$  für eine Wellenvektortransfer  $Q_z > Q_c$  mit der vierten Potenz des  $Q_z -$  Wertes bei zunehmenden Einfallswinkeln ab. Diese Reflexion wird als Fresnelreflexion  $R_F$  bezeichnet:

Formel 23

$$R_F \propto Q_z^{-4} \approx \left( \frac{Q_c}{2Q_z} \right)^4$$

Die Beschreibung der Grenzfläche muss nun um einen Parameter, die Rauigkeit, erweitert werden, da auch die Rauigkeit der Grenzflächen Einfluss auf die Reflexion der eintretenden Strahlung hat.

Die Rauigkeit  $\sigma_R$  einer Grenzfläche in dem Film wird durch eine Gaussverteilung beschrieben. Die folgende Abbildung 5 zeigt eine reale Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Elektronendichten ( $\rho_j$  und  $\rho_{j+1}$ ).

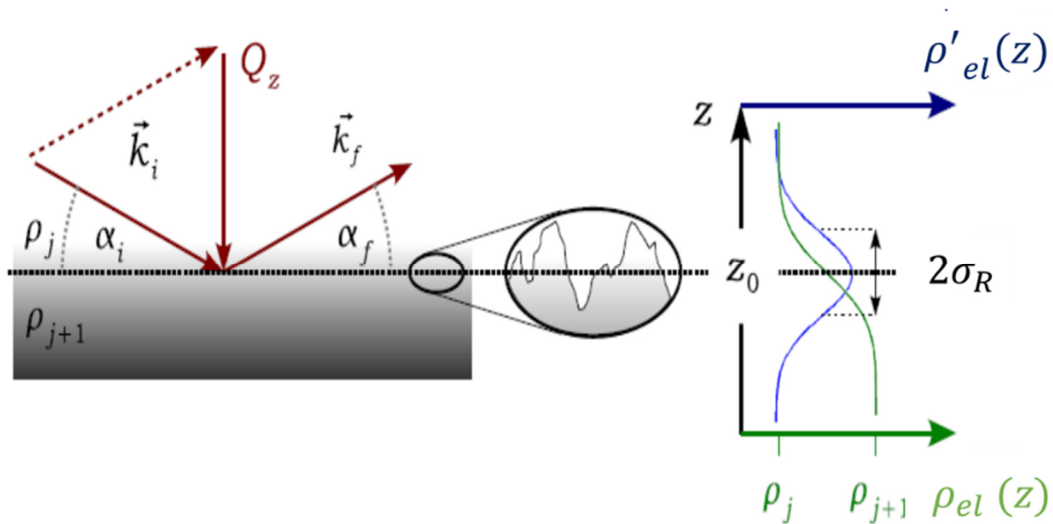


Abbildung 5: Darstellung einer statistisch verteilten rauen Grenzfläche zwischen zwei Medien unterschiedlicher Elektronendichte. [Soltwedel]

In der Abbildung 5 ist  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$  der Ein- bzw. Austrittswinkel des eintretenden Wellenvektors  $\vec{k}_i$  und des reflektierten Wellenvektors  $\vec{k}_f$ , der Wellenvektortransfer ist  $Q_z$ . Die Grenzfläche ist reell keine idealisierte, d.h. eine Grenzfläche endlicher Rauigkeit. Somit muss die strahlstreuende Topografie der Grenzfläche berücksichtigt werden. Das Rauigkeiten statistisch verteilt sind, ermöglicht die Anwendung der Gauss Funktion auf das Elektronendichteprofil, womit kein sprunghafter Versatz zwischen benachbarten Elektronendichten, sondern eine kontinuierliche Fehlerfunktion (grüne Kurve) entsteht.

Formel 24 
$$\rho'_{el}(z) = \frac{d\rho_{el}}{dz} = \frac{1}{\sigma_R \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma_R^2}} \cdot (\rho_{j+1} - \rho_j)$$

Die beschriebene Grenzfläche aus der Abbildung 5 befindet sich in der Formel 24 bei  $z_0 = 0$ .

Die Ableitung dieser Fehlerfunktion ergibt eine Gauss-Glocke (blaue Kurve). Die Breite der Gauss-Glocke (blaue Kurve) ist die doppelte Rauigkeit  $2\sigma_R$  um die Grenzfläche bei  $z_0$ . Die Rauigkeit verschmiert somit die Elektronendichte an der Grenzfläche zweier Medien, dabei ist unerheblich, ob die Grenzfläche aus Substrat-Festkörper, Substrat-Flüssigkeit, Festkörper-Flüssigkeit oder Flüssigkeit - Flüssigkeit gebildet wird.

Da die Fourier Transformierte des Betragsquadrates des oben eingeführten Elektronendichtegradient  $\rho'_{el}$  direkt proportional zur gemessenen und Fresnel-normierten Intensität der reflektierten Strahlung ist, lassen sich bei bekannter Elektronendichte des

Substrates  $\rho_{el}(sub)$  Rückschlüsse über Elektronendichte  $\rho_{el}$  sowie Dicke  $d$  des untersuchten Materials in der Schicht anstellen. Hierzu dient die Masterformel:

Formel 25 
$$\frac{R(Q_z)}{R_F} \approx \left| \frac{1}{\rho_{el}(sub)} \int \rho'_{el} \cdot e^{-iQ_z z} dz \right|^2 = e^{-\sigma_R^2 \cdot Q_z^2}$$

Bei der Untersuchung von dünnen Filmen auf Substraten trifft die Strahlung auf eine dünne Schicht, welche die Strahlung an Grenzflächen teils reflektiert und teils transmittiert. Es bilden sich Interferenzmuster, wie harmonische Oszillation (Kiessig-Fringes) mit den dazugehörigen Maximas aus. Da die Schichtdicke  $d$  invers proportional zur Frequenz der Oszillation ist, lässt sich durch Betrachtung der Abstände der Kiessig-Fringes ( $\Delta Q_z = Q_{z2} - Q_{z1}$ ), gemessen an zwei Intensitätsminima, die unbekannte Schichtdicke  $d$  eines Films berechnen:

Formel 26 
$$d = \frac{2\pi}{\Delta Q_z}$$

Die Lösung für die Analyse von Mehrschichtsystemen, bestehend aus  $N$  Grenzflächen wird mittels Rekursionsalgorithmus nach Parrat [Parrat] geliefert. Unter Anwendung der Airy-Funktion für die Reflexion des gesamten Schichtsystems  $R_j$  unterhalb  $j$  sowie mit den Fresnel-Reflexionskoeffizienten  $r_j$  einzelner darin inkludierter Schichten kann Mehrfachreflexion elektromagnetischer Wellen an mehreren Grenzflächen beschrieben werden.

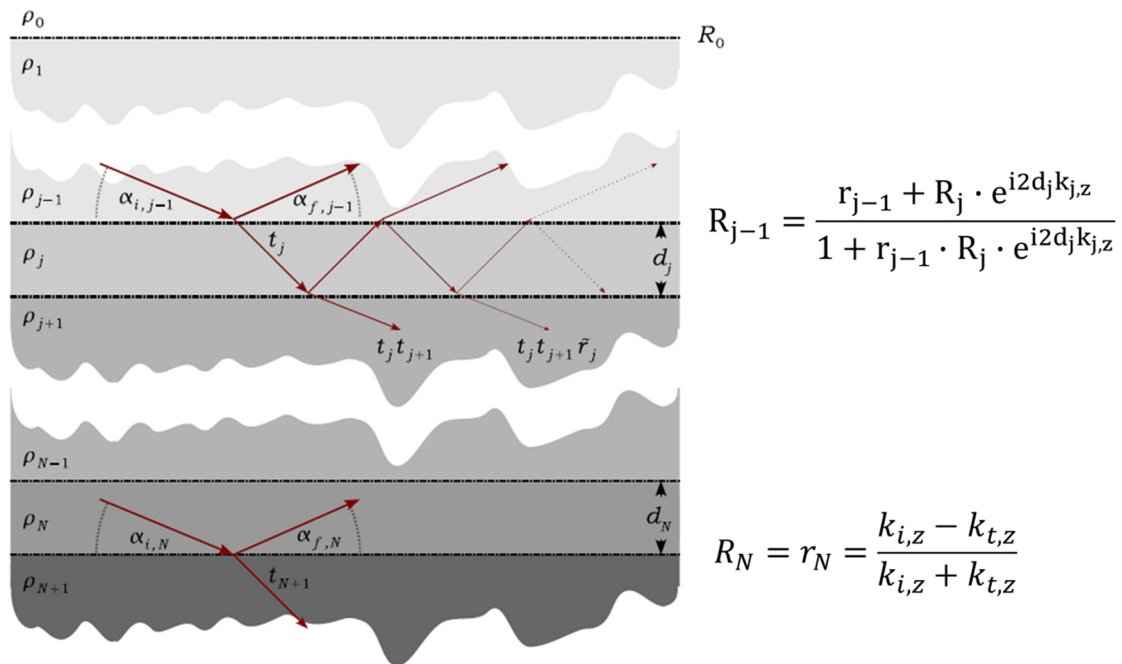


Abbildung 6: Darstellung der Mehrfachreflexion hervorgerufen durch Totalreflexion an  $N$  Einzelschichten. (Entnommen aus Referenz [Soltwedel]).

In der Abbildung 6 verfügt das gezeigte Schichtsystem über N Schichten zwischen Substrat und Atmosphäre, es besitzt daher über N + 1 verschiedene Grenzflächen. Die Elektronendichte der Luft ist  $\rho_0 = 0$  und die Elektronendichte des Substrates ist durch  $\rho_{N+1}$  mit den dazwischen befindlichen Elektronendichten der einzelnen Schichten  $\rho_N, \rho_{N-1}$  und  $\rho_{j+1}, \rho_j, \rho_{j-1}$  und  $\rho_1$  dargestellt. Die Symbole  $k_{i,z}$  und  $k_{t,z}$  stehen für die z-Komponente des eintretenden Strahls  $i$  und für die z-Komponente des transmittierten Strahls  $t$ . Die inneren Grenzflächen sind jeweils durch eine Schichtdicke  $d_j$  voneinander getrennt.

Für die Berechnung der Reflexion an der Oberseite der substratnahen Schicht mit  $R_N = r_N$  wird die folgende Gleichung mit den materialspezifischen Fresnel-Koeffizienten  $r_j$  der Grenzfläche ausgestattet. Hiermit kann die Reflexion an dieser Grenzfläche zu bezeichnen als  $R_{j-1}$  kalkuliert werden.

Formel 27

$$R_{j-1} = \frac{r_{j-1} + R_j \cdot e^{i2d_j k_{j,z}}}{1 + r_{j-1} \cdot R_j \cdot e^{i2d_j k_{j,z}}}$$

Für Mehrfachreflexion an Multischichtsystemen befolgt man diesen Vorgang rekursiv. D.h. aufbauend von der zuvor berechneten Reflektivität der substratnahen Schicht  $R_{j-1}$  mit bekannten Reflexionskoeffizienten  $r_{j-1}$  kann über die Reflektivitäten an beliebig vielen weiteren Grenzflächen  $R_{j-1}$  bis hin zur Reflektivität der obersten Grenzfläche zur Atmosphäre  $R_0$  kalkuliert werden. Die gesamte Reflexion  $R$  eines Mehrschichtsystems wird schließlich aus der Amplitude der detektierten Intensität mit folgender Formel berechnet:

Formel 28

$$R = |R_0|^2$$

Die gesamte detektierbare reflektierte Intensität  $R$  eines Multischichtsystems ergibt sich somit aus dem Betragsquadrat des Reflexionskoeffizienten  $R_0$  des Multischichtsystems.

Da die hierbei entstehenden Interferenzmuster durch Mehrfachreflexion an Grenzflächen sowohl von der Schichtdicke, als auch von Elektronendichteübergängen und Rauigkeitsunterschieden der Grenzflächen -insbesondere bei Multischichtsystemen- beeinflusst werden, sind Fitprozeduren mit Computermodellen notwendig, bei denen eine Auswahl des Bestfitmodells getroffen werden muss. Für die hier vorgestellten Messungen wurde das Arbeitsgruppeninterne Programm FitNexe [Leuthe, Baltes & Ahrens] verwendet. Hierbei wird zunächst das Modell mit zuvor berechneten Größen, wie Substratrauigkeit, Elektronendichte des Substrats, Primärintensität der emittierten Strahlung, sowie



gegebenenfalls mit dem zu erwartenden Zahlenwert der Elektronendichte des Filmmaterials ausgestattet. Anschließend wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach Gauss auf die Parameter angewandt und aus den gemessenen Reflexionsintensitäten ein Elektronendichteprofil für die Filme abgeleitet. Hiermit konnten erste Bestimmungen des produzierten Schichtmaterials vorgenommen werden, indem die erhaltenen Elektronendichten mit den berechneten Elektronendichten auf Basis von Literaturwerten verglichen wurden. Eine ausführliche Erläuterung des Fitmodells der untersuchten Filme befindet sich für Gallium und damit repräsentativ für alle in dieser Arbeit vorgestellten ultradünnen Filme in der Referenz [Runde1].

Die bei Röntgenreflexionsmessungen an Multischichtsystemen hervortretenden Maxima (Bragg-Peaks) ermöglichen eine Berechnung der Dicke der Wiederholeinheiten  $d_{rep}$ . Die Maxima entstehen bei bestimmten Winkeln  $\alpha$  der eintretenden Röntgenstrahlung (mit  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) und deren ganzzahligen Vielfachen (Ordnung  $Y_B$ ) entsprechend der Formel [Gopinadhan]:

*Formel 29* 
$$Y_B \cdot \lambda = 2 \cdot d_{rep} \cdot \sin\alpha$$

Die obige Formel gleicht der Formel zur Beschreibung der Bragg-Bedingung, die Maxima in den Röntgenreflexionskurven werden daher als Bragg-Peaks bezeichnet.

Mit der Definition des Wellenvektors  $Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\alpha$  kann mittels Abstand der Positionen der Maxima erster zu zweiter bzw. zweiter zu dritter Ordnung die Dicke der Wiederholeinheit  $d_{rep}$  berechnet werden [Gopinadhan]:

*Formel 30* 
$$d_{rep} = \frac{2\pi}{Y_B \cdot Q_{zB}} = \frac{2\pi}{\Delta Q_{zB}}$$

Hierbei ist  $Y_B$  die Ordnung des Bragg-Peaks bei der Position  $Q_{zB}$ . Der Abstand zweier Bragg-Peaks ist gegeben durch  $\Delta Q_{zB} = Q_{zB2} - Q_{zB1}$ . Das folgende Schema in Abbildung 7 fasst die messtechnischen und formellen Zusammenhänge der Röntgenreflexion zusammen.

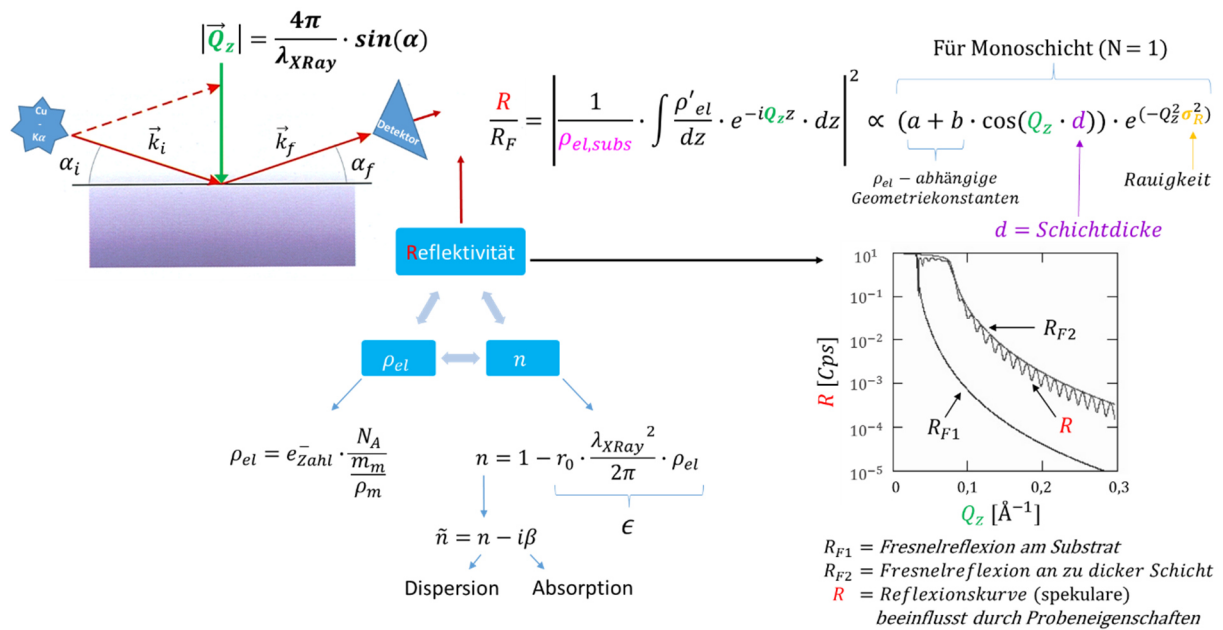


Abbildung 7: Schema XRR mit Strahlengeometrie, Masterformel, den wichtigsten Parametern sowie Szenarien verschiedener Reflexionen von Röntgenstrahlen.

Das Schema in Abbildung 7 zeigt den Zusammenhang der reflektierten Intensität  $R$  zu den Größen Elektronendichte des Substrats  $\rho_{el,subs}$ , Elektronendichte (indirekt als Gradient) in Form der Rauigkeit eines Films  $\sigma_R$ , Dicke des Films  $d$  sowie zum Wellenvektortransfer  $Q_z$  im Bezug zur Fresnelreflexion  $R_F$  einer ideal glatten Fläche an einer Monoschicht ( $N = 1$ ). Zu sehen ist weiterhin (hellblaues Dreieck) die Beziehung zwischen berechenbarer materialspezifischer Elektronendichte  $\rho_{el}$ , dem Realteil des Brechungsindex  $n$  sowie der messbaren Reflektivität  $R$ . Das Inset rechts unten zeigt drei Szenarien möglicher Reflexionen, zum einen die Fresnelreflexion am Substrat (blau), die Fresnelreflexion an einer ideal glatten aber zu dicken Schicht (violett) sowie die Interferenzen aus, durch die Schicht transmittierten und direkt reflektierten Strahlen (rote Oszillationen), welche Schichtinformationen enthalten.

### 3.8 Röntgendiffraktion (XRD)

Das Verfahren der Röntgendiffraktion (XRD) arbeitet zerstörungsfrei und ermöglicht Einblicke in die Struktur der Filme im (sub-) nm Bereich. Zur Ermittlung der Phasenzusammensetzung der angefertigten Filme wurde die Methode des streifenden Einfalls (GIXRD – Grazing Incidence X-Ray Diffraction) in einer asymmetrischen Bragg-Brentano Geometrie genutzt. Die Messungen erfolgten mit einem  $\Theta - \Theta$  diffractometer D8 ADVANCE (parallel beam optics, Bruker AXS, Anregungsspannung 40 kV und Röhrenstrom 40 mA). Für die Definition der

untersuchten Phasenzusammensetzungen der Metalle und der metallischen Verbindungen bzw. Legierungen wurden Beugungsbilder von polykristallinen Kristallstrukturen als Referenzen [ICSD] genutzt. Die Abbildung 8 zeigt den Aufbau eines Röntgendiffraktometers.

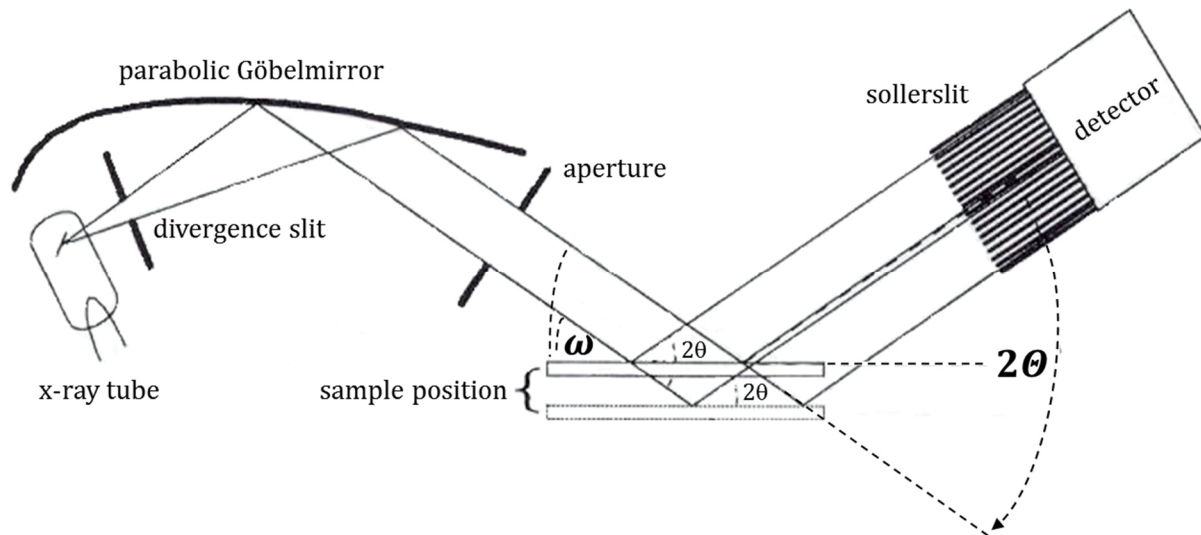


Abbildung 8: GIXRD, Strahlengang in Geometrie des streifenden Einfalls (parallel beam optics).  
(Schema entnommen aus Referenz [Wulff3]).

Die Messungen wurden bei einem konstanten Einfallswinkel  $\omega = 0.5^\circ$  des Primärstrahls durchgeführt. Der Diffraktionswinkel wurde im Bereich  $2\theta = 15^\circ - 80^\circ$  variiert.

Der Vorteil der Methode des streifenden Einfalls in der asymmetrischen Bragg-Brentano-Geometrie liegt in der Vergrößerung des durchstrahlten Filmvolumens während Beiträge des Substrats minimiert werden.

Die Strahlengeometrie im streifenden Einfall kann bei dünnen Metallschichten aufgrund der hohen Elektronendichte am oder oberhalb des kritischen Winkels durchgeführt werden. Die hohe Elektronendichte des metallischen Materials verbietet die Messung unterhalb des kritischen Winkels, da hierbei nur noch nicht-spekulare Reflexion auftritt. Der in das Material gebrochene Röntgenstrahl würde, aufgrund der hohen Elektronendichte, exponentiell abgeschwächt. Die elektromagnetischen Wellen propagieren dann nur noch als evaneszentes Feld in der lateralen Ebene (parallel zur Filmoberfläche). Bei einer Messung unterhalb des kritischen Winkels  $Q_c$  beläuft sich die Eindringtiefe auf nur noch wenige Nanometer. Wird aber oberhalb des kritischen Winkels gearbeitet (bei den Messungen dieser Arbeit war  $\omega = 0.5^\circ$ ) so erreicht man eine Eindringtiefe von mehreren hundert Nanometern [Wulff2].

Bei der GIXRD Methode ist die Informationstiefe  $I_T$  abhängig vom Einfallswinkel der Strahlung  $\omega < 10^\circ$  [Wulff1]. Für ultradünne Schichten auf Substraten ist es ausreichend, einen sehr kleinen Einfallswinkel ( $\omega = 0.5^\circ$ ) zu wählen. Bei diesen kleinen Winkeln erhöht sich die Menge des durchstrahlten Filmvolumens bei gleichzeitiger Minimierung des Substratbeitrags. Die Informationstiefe  $I_T$  ergibt sich mit dem linearen Schwächungskoeffizienten  $\mu_{LS}$  (materialspezifisch), dem dimensionslosen Faktor  $z_f$ , sowie der Schichtdicke  $d$  aus der Formel [Quade]:

$$\text{Formel 31} \quad I_T = \frac{1 - e^{-\mu_{LS} \cdot d \cdot z_f}}{\mu_{LS} \cdot z_f} \quad \text{mit: } z_f = \frac{1}{\sin(\omega)} + \frac{1}{\sin(2\theta - \omega)}$$

Das Beugungsbild eines polykristallinen Films ist durch drei Parameter (Beugungswinkel  $\theta$ , Intensität  $I$  und die Profilform) bestimmt. Die Peakpositionen und die Intensitätsverteilungen charakterisieren die kristallinen Phasen durch einen Vergleich mit bekannten Beugungsmustern.

Der Abstand der Gitternetzebenen  $d_{Gi}$  kann mit folgender Formel [Bragg] kalkuliert werden:

$$\text{Formel 32} \quad d_{Gi} = \frac{Y \cdot \lambda}{2 \sin \theta}$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlung (für Cu-K $\alpha$ : 0,154 nm),  $Y$  ist die ganzzahlige Beugungsordnung,  $d_{Gi}$  der Abstand der Netzebenen und  $2\theta$  die Lage der aufgezeichneten Röntgenreflexe angegeben als Winkel [°].

Zur Bestimmung der Partikelgrößen mittels Profilanalyse der Röntgenreflexe wurde die Warren-Averbach-Methode [Wulff2] verwendet. Das physikalische Linienprofil  $f(x)$  eines Beugungssignals entspricht einer Faltung aus Gerätefunktion  $g(u)$  und dem Signal des experimentellen Beugungsprofils  $h(u)$  in der Form:  $f(x) * g(u) = h(u)$ .

Die mittleren Teilchengrößen (= Domänengrößen) wurden aus den (Cosinus)-Fourier-Koeffizienten der physikalischen Linienprofile ermittelt. Hierzu wurden die experimentellen Linienprofile ausgewählter Beugungspeaks mit einer Pearson7-Funktion angefitet und anschließend einer Stokes-Entfaltung [Stokes] unterzogen, um instrumentelle Linienverbreiterung zu berücksichtigen. Die Formel für die hier beschriebene Warren-Averbach-Methode [W-A-M] lautet:

Formel 33 
$$-\frac{\ln F(L_D)}{L_D} = \frac{1}{G_{eff}} + K_{XD} \cdot L_D \langle \epsilon^2(L_D) \rangle$$

Mit:  $F(L_D)$  = Fourierkoeffizient des Linienprofils der entfalteten Funktion eines Beugungspeaks

$$L_D = \frac{\zeta \cdot \lambda}{2(\sin \Theta_2 - \sin \Theta_1)} = \text{Messlänge, mit: } \zeta = \text{Harmonische der Fourierkoeffizienten [ ]}$$

$\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung [nm]  
 $\Theta_{1,2}$  = Winkelgrenzen des Beugungspeaks [°]

$$G_{eff} = G_{eff}(hkl) = \text{Effektive Teilchengröße}$$

$$\langle \epsilon^2(L_D) \rangle = \text{Mittlere quadr. Mikrospannung}$$

$$K_{XD} = \frac{2\pi^2 L_0}{a_{Gi}^2} = \text{Netzebenenkonstante, mit: } a_{Gi} = \text{Gitterkonstante}$$

$$L_0 = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Wenn die Ergebnisse der Berechnung von  $\frac{\ln F(L_D)}{L_D}$  über  $L_D$  geplottet werden, kann mittels Ordinatenschnittpunkt die Teilchengröße und über die Steigung des linearen Teils der Funktion die mittlere quadratische Mikrospannung berechnet werden.

Eine umfangreiche Beschreibung dieses Verfahrens befindet sich in der Referenz [Wulff2], die Darstellung von Anwendungen des Verfahrens ist in der Referenz [Quade] dargestellt.

### 3.9 Sensorik

**Beleuchtungsmessung:** Die Beleuchtungsstärke  $E_v$  von verschiedenen Quellen (natürlich und künstlich) wurde mit einem Luxmeter (MAVOLUX 5032 C USB - Meter der Gossen - Foto und Lichtmesstechnik GmbH, Nürnberg, Deutschland) gemessen. Der Photosensor, eine Siliciumdiode mit einem V ( $\lambda$ ) -Filter, wurde sehr nah und in der gleichen Neigung, wie der zu untersuchende Film, zur Lichtquelle angeordnet. Zeitabhängige Messungen von  $E_v$  wurden in Minutenauflösung mit Gossen gLux2 Software realisiert.

**Temperatur und Luftfeuchtheitsmessungen:** Die Messung der Parameter Temperatur T (°C) und relativer Luftfeuchtigkeit H (% r.h.) wurde mittels T- und H- Logger (TFA Dostmann, Wertheim, Deutschland) in einer geschlossenen Atmosphäre (Exsikkator oder Klimakammer) vorgenommen. Zeitreihen konnten in Minutenauflösung mit der Software KlimaLogg Pro (TFA Dostmann, Wertheim, Deutschland) aufgenommen werden. Die Luftfeuchtigkeit wurde mit Diphosphorpentoxid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (Sigma Aldrich, St. Louis, USA) in den geschlossenen Atmosphären

verringert. Die Temperatur sowie die Luftfeuchtigkeit konnte mittels Regelkreis aus Climate-Control-Bedieneinheit mit programmierbarer Grenzwert- und Zeitsteuerung, Temperatur- und Luftfeuchtesensor (Dohse Aquaristik GmbH, Gelsdorf, Deutschland) verbunden mit Keramik Infrarot-Heizstrahler (Trixie GmbH, Tarp, Deutschland) und Ultraschallvernebler (Dohse Aquaristik GmbH, Gelsdorf, Deutschland) reguliert werden. Fotos der für diese Arbeit konstruierten Klimakammer sowie Fotos des sensorisch ausgestatteten Exsikkators sind im Anhang A4 zu finden.

## 4. Resultate und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Herstellung der 2D-Multischichtsysteme sowie die Ergebnisse der Untersuchungen der Struktur und der physikalischen Eigenschaften präsentiert.

### 4.1 Herstellung ultradünner 2D-Vertikal-Heterostruktur-Multischichten (2D-VHML) mittels der Methode „induzierte Filmkontraktion nach erzwungener Benetzung (iFCaFW)“

#### 4.1.1 Materialeigenschaften als Voraussetzung für die Methode iFCaFW

Allen Metallen, mit denen bei der Schichtabscheidung experimentiert wurde, ist gemeinsam, dass sie weder akut toxisch noch leicht entflammbar sind, ebenso neigen alle dazu eine ultradünne passivierende Oxidschicht an der Grenzfläche zur Atmosphäre auszubilden. Diese transferierbare (Hydr)oxidschicht an der Grenzfläche zur Atmosphäre adsorbiert an Oberflächen von Festkörpern (Glas, Silicium, etc.) und ist essentiell für die hier gezeigte Beschichtungsmethode. Sie muss in sich geschlossen, frei von Verunreinigungen und visuell glatt sein. Für Gallium, Bismut und für die vorgestellten metallischen Verbindungen ist dies der Fall. Ein Beispiel eigentlich perfekter und zur Schichtabscheidung geeigneter Grenzfläche zw. flüssigen Metall und Luft ist für Gallium im Anhang A1 gegeben. Hier sind aber auch kleinste Verunreinigungen (Staubpartikel, o.ä.) und deren Auswirkung (fungieren als Kristallisationskeim) auf die Oberfläche des Galliumtropfens zu sehen. Der Anhang A1 zeigt außerdem eine spontane (keine induzierte) konzentrische Entnetzung (heterogene Nukleation) der Monoschicht ( $N = 1$ ) eines 2D-VHML aus Gallium aufgrund einer Unbeständigkeit (topologische od. chemische Anomalie) im/auf dem Glassubstrat. Die Unversehrtheit (frei von visuell erkennbaren Kratzern und Löchern) sowie die Sauberkeit (frei von organischen und anorganischen Verunreinigungen) des Substrats (siehe Kapitel 3.1, RCA - Reinigung) ist ein weiterer wichtiger Faktor für die erfolgreiche Schichtabscheidung.

Sämtliche, in dieser Arbeit vorgestellte ultradünne Schichten, wurden aus hochreinen Metallen: Zink 98,5% / Bismut, Silber und Zinn 99,99% / Germanium 99,999% / Gallium und Indium 99,9999% (Haines & Maassen Metallhandelsgesellschaft mbH, Bonn) angefertigt. Die hochreinen Metalle wurden mittels Heizplatte (VELP Scientific, Inc, Bohemia, NY 11716 - U.S.)

aus Metall -blöcken, -shots oder -pulvern in einem Messbecher (Duran Borosilikate, DWK Life Sciences GmbH, Wertheim/Main, Germany) aufgeschmolzen. Die folgende Abbildung 9 zeigt die verwendeten Elemente der Metallgruppe, mit denen experimentiert wurde.

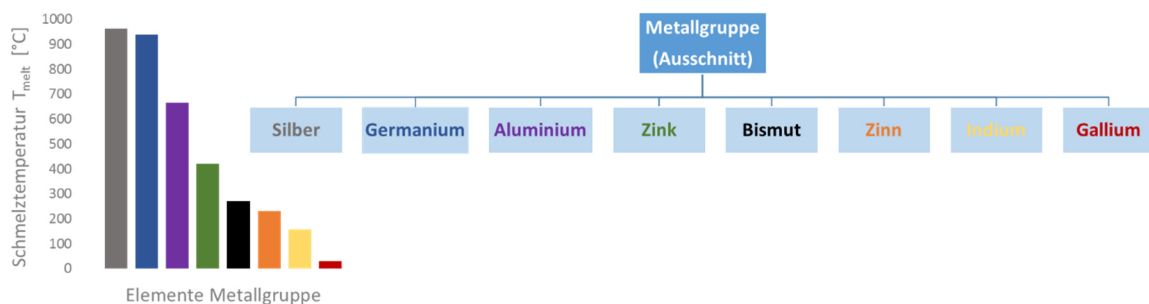


Abbildung 9: Übersicht eines Ausschnitts der Metallgruppe mit Angabe der jeweiligen Schmelztemperatur.

Erfolgreich hergestellte Präparate (Bedingungen: Filmfläche  $A \geq 1 \text{ cm}^2$ , Mindestzahl an Schichten einer Multischicht  $N \geq 2$ ) wurden hierbei aus den Elementen Gallium und Bismut bzw. den metallischen Verbindungen bestehend aus Gallium, Indium, Bismut und Zinn gefertigt. Ein wesentliches Merkmal dieser Metalle ist die niedrige Schmelztemperatur  $T_{\text{melt}} < 300 \text{ °C}$ , die Möglichkeit Legierungen zu bilden (Eutektika mit niedrigster Schmelztemperatur) sowie die relativ hohe Oberflächenspannung  $\gamma_s$  von Gallium (Ga):  $0.358 \text{ Jm}^{-2}$  (@30 C° in  $\text{CO}_2$ ) [Forsythe], Indium (In):  $0.568 \text{ Jm}^{-2}$  (@158 C°) [White], Zinn (Sn):  $0.599 \text{ Jm}^{-2}$  (@230 C°) [Forsythe], Bismut (Bi):  $1.39 \text{ Jm}^{-2}$  (@265 C°) [Forsythe] und Galinstan ( $\text{GaInSn}$ ):  $0.534 \text{ Jm}^{-2}$  (@28 C° in  $\text{N}_2$ ) [Liu / Geratherm] im flüssigen Zustand. Des Weiteren verfügt neben Gallium, das Bismut, über eine Dichteanomalie. Außer dem Bismut, welches die stärksten diamagnetische Eigenschaften sowie den am stärksten ausgeprägten Hall-Effekt im Periodensystem hat, besitzen alle oben genannten Elemente sehr gute, metalltypische elektrische Leitfähigkeiten. Die elektrische Leitfähigkeit ist für Volumenmaterial bei Ga:  $7,14 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ ; In:  $12,5 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ ; Sn:  $8,69 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$  und Bi:  $0,769 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ . Das gegenüber der Wasserstoff-Referenzelektrode bestehende Normalpotential  $E_{\text{No}}$  (unter Normaldruck, bei 25 °C und pH = 0) ist für die verwendeten Metalle Ga: -0,53 V; In: -0,343 V; Sn: -0,137 V und Bi: +0,317 V. Ist der Wert von  $E_{\text{No}}$  negativ dann spendet das Metall  $e^-$  bei Redoxreaktionen und dies umso bereitwilliger, je negativer der Wert ist. Das Bismut besitzt ein positives  $E_{\text{No}}$  und ist im Gegensatz zu den anderen genannten Metallen, als ein zumindest schwach edles Metall einzustufen. Das Molvolumen  $V_m$  ist für Ga:  $11,909 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ; In:  $15,702 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ; Sn:  $16,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  und Bi:  $21,368 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .



#### 4.1.2 Produzierte Multischichten

Es wurden die folgenden Multischichten nach der hier formulierten Konvention (A = Fläche, N = Schichtzahl):

$$A \geq 1 \text{ cm}^2 \text{ und } N \geq 2$$

mit den angegebenen Schichtzahlen N einer (Multi)schicht, wie in Tabelle 1 zu sehen, erfolgreich hergestellt und untersucht. Neben den in dieser Arbeit gezeigten Präparaten auf Kalk-Natron-Glassubstraten sind Präparationen auf Borosilikatglas, auf Siliciumwafern (mit nativer oder getemperter Oxidschicht) sowie auf Muskovit (Mica) getestet und erfolgreich durchgeführt wurden.

*Tabelle 1: Übersicht der, für diese Arbeit, untersuchten Filme aus M/LEG mit sämtlichen für die Präparation relevanten Temperaturen.*

| <b>Filme</b>                                    | <b>Gewichts-<br/>prozente [%]</b> | <b>Molares Verhältnis</b> | <b>Temperaturen [°C]</b> |             |                          | <b>Mengen<br/>hergestellter<br/>Multi-<br/>Schichten</b>        | <b>Multi-<br/>Schichten<br/>N in dieser<br/>Arbeit</b> |
|---|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------|--------------------------|---|--|
| <i>Massen-<br/>verhältnisse in<br/>Klammern</i> | -                                 | -                         | $T_{melt}$               | $T_{metal}$ | $T_{subs},$<br>$T_{abs}$ | <i>Wert in<br/>Klammer ist<br/>die Menge</i>                    | -  |
| Ga  | Ga100                             | -                         | 29,76 [Young]            | 40          | 50                       | 1(11), 2(8),<br>3(9), 4(7), 5(7),<br>6(4), 7(1), 8(2),<br>10(1) | 1 - 8  |
| GaIn(1:1)                                       | Ga50In50                          | 0,622/0,378               | 52,2 [Baker]             | 100         | 100                      | 1(6), 2(4), 3(4),<br>4(4), 5(1), 6(1)                           | 1 - 4  |
| GaInSn(7:2:1)                                   | Ga70In20Sn10                      | 0,795/0,138/0,067         | < 20 [Evans]             | 30          | 30                       | 1(3), 2(3), 3(3),<br>4(4), 5(2)                                 | 1 - 5  |
| GaInBi(7:2:1)                                   | Ga70In20Bi10                      | 0,819/0,142/0,039         | 100 - 150                | 180         | 200                      | 1(2), 2(1), 3(2),<br>4(1), 5(1), 6(2)                           | 1 - 6  |
| GaInBi(1:1:1)                                   | Ga33In33Bi33                      | 0,515/0,313/0,172         | 80 - 120                 | 150         | 200                      | 1(2), 2(1), 3(1),<br>4(2), 5(2), 6(2),<br>8(1), 13(1)           | 1 - 6, 13  |
| BiSn(7:3)                                       | Bi70Sn30                          | 0,57/0,43                 | 170 [Vizdala]            | 230         | 230                      | 1(2), 2(2), 3(5),<br>4(5), 5(3), 8(1)                           | 1 - 5, 8   |
| InBi(6:4)                                       | In60Bi40                          | 0,732/0,268               | 87 [Baker]               | 200         | 220                      | 1(2), 2(3), 3(3),<br>4(2), 5(2), 6(2)                           | 1 - 6  |
| InSn(1:1)                                       | In50Sn50                          | 0,508/0,492               | 120 [Ohnuma]             | 250         | 350                      | 1(2), 2(2), 3(2),<br>4(2), 5(1)                                 | 1 - 5  |
| Bi  | Bi100                             | -                         | 271,3 [Holleman]         | 350         | 420                      | 1(3), 2(2), 3(2),<br>4(2), 5(1)                                 | 1 - 4  |

Die Tabelle 1 beinhaltet neben den Filmbezeichnungen und den damit definierten Zusammensetzungen (Massenverhältnisse der Metalle und metallischen Verbindungen M/Leg in Klammern), die Zahl der insgesamt hergestellten und die davon in dieser Arbeit vorgestellten Multischichten N, die Gewichtsprozente, das Molare Verhältnis sowie die relevanten Temperaturen für die Schichtabscheidung. Zu nennen sind die Schmelztemperatur  $T_{\text{melt}}$ , die Temperatur des flüssigen Metalls  $T_{\text{metal}}$  sowie die notwendige Substrattemperatur  $T_{\text{subs}}$  und die Temperatur des Abstreichers  $T_{\text{abs}}$  (Abstreicher = Hilfsmittel zur Präparation, gefertigt aus einem polierten Siliciumwafer). Die aufgeführte Temperatur  $T_{\text{metal}}$  gibt die Temperaturen wieder, bei denen das verflüssigte Metall vor der Präparation in flüssiger Form gehalten wird. Die Temperaturen  $T_{\text{subs}}$  und  $T_{\text{abs}}$  geben jeweils die Temperatur wieder bei denen das Substrat (wahlweise Glas, Silicium, Muskovit) und der Abstreicher vor der Präparation temperiert und während der Präparation gehalten werden muss. Die binären und ternären Zusammensetzungen wurden durch abwägen mittels einer Präzisionswaage sowie gemeinsamen Aufschmelzen in einem Becherglas mit Homogenisierung durch rühren hergestellt. Die gewählte Stöchiometrie der gezeigten metallischen Verbindungen ist durch fortlaufende Experimente empirisch entstanden (GaIn(1:1), GaInBi(7:2:1), GaInBi(1:1:1)) oder bezieht sich auf die Nähe eutektischer Punkte mit niedrigsten Schmelztemperaturen  $T_{\text{eu}}$  in ausgewählten Phasendiagrammen ( $T_{\text{eu}}$ : BiSn = 138 °C, InBi = 72,5 °C, InSn = 116 °C, GaInSn = -19 ... +20 °C).

#### 4.1.3 Herstellung ultradünner Multischichten aus Metall und Metall(hydr)oxid

Metalle und metallische Verbindungen M/LEG (siehe Tabelle 1) wurden auf Heizplatte Nr. 1 aufgeschmolzen. Metallische Verbindungen bzw. Legierungen (siehe Tabelle 1) wurden durch Schmelzen mehrerer Metalle auf Heizplatte Nr. 1 in einem Massenverhältnis nahe oder am eutektischen Punkt hergestellt. Die Metall bzw. Legierung enthaltenden 2D-VHML werden abgeschieden, wie schematisch in Abbildung 10i-v gezeigt wird. Zunächst wird das nasschemisch durch RCA-Lösung [Kern] gereinigte Substrat, bei dem es sich in den hier vorgestellten Präparationen um einen Glasobjektträger (Kalk-Natron Glas) handelt, in die rechteckige Öffnung (Breite ca. 27 mm) einer Substrathalterung gelegt, die sich auf Heizplatte Nr. 2 befindet. Diese Substrathalterung besteht aus einer Quarzglasplatte (Maße l/b/d: 170/120/2 mm) mit zwei darauf befestigten Glasleisten (Maße l/b/d: 76/26/1 mm) aus Kalk-

Natron-Glas. Die Befestigung dieser beiden Glasleisten wird mit einer dünnen Schicht temperaturbeständigen Silikonkleber (SILICASIL 320, SILCA Service- und Vertriebsgesellschaft für Dämmstoffe mbH) vorgenommen. Der Abstand der beiden Glasleisten muss an jeder Stelle identisch und 0,5 - 1 mm größer sein, als die Substrate, die anschließend beschichtet werden sollen, breit sind. Die, in dieser Arbeit vorgestellten Multischichten wurden meistens auf Glasobjektträgern aus Kalk-Natron-Glas abgeschieden. Diese beiden seitlichen Glasleisten sind mit einer Deckplatte aus unpoliertem Silicium ( $d = 0,4 \text{ mm}$ ) abgedeckt und werden aufgrund ihrer Oberflächenstrukturierung (relativ hohe Rauigkeit) nicht von flüssigem Metall benetzt. Diese Siliciumplatten haben eine Fläche, wie die Glasleisten und sind ebenfalls mit hochtemperaturbeständigem Silikonkleber auf den Glasleisten fixiert. Die Gesamthöhe der Konstruktion (wie in Frontansicht Abbildung 10i) aufbauend auf der Quarzglasplatte beträgt dann samt Glasleisten, unpolierten Siliciumplatten und zwei dünnen Schichten temperaturbeständigen Klebstoff etwa 1,4 – 1,5 mm. Die Konstruktion lagert flach auf der Heizplatte Nr. 2.

Eine ausführliche Beschreibung mit Bebilderung des Aufbaus der Substrathalterung befindet sich im Anhang A2.

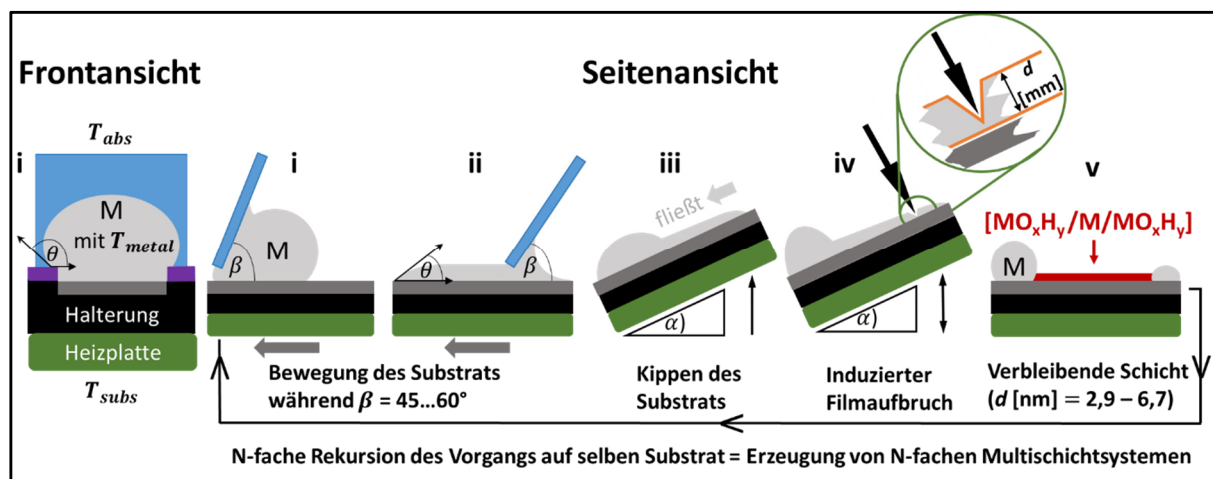


Abbildung 10: Schema zur Präparationsmethode iFCaFW zur Herstellung von 2D-Schichten aus flüssigen Metallen und metallischen Verbindungen. Abgebildet ist das Schema für Metalle M, der Vorgang für metallische Verbindungen (LEG) ist analog. Die Manipulation des Kontaktwinkels  $\theta$  durch den Vorgang ist eingezeichnet. Jede abgeschiedene ultradünne Schicht  $\text{MO}_x\text{H}_y/\text{M}/\text{MO}_x\text{H}_y$  verfügt je nach verwendetem Metall / metallischer Verbindung über eine Dicke  $d = 2,9 - 6,7 \text{ nm}$ . Diese besteht aus einem ultradünnen Metallfilm M der eingebettet in zwei Metallhydroxidschichten  $\text{MO}_x\text{H}_y$  ist. Die Wiederholung N der Teilschritte i-v führt zur Produktion von 2D-VHML, d.h. zu Strukturen aus  $[\text{MO}_x\text{H}_y/\text{M}/\text{MO}_x\text{H}_y]_N$ .

Das Metall oder die Legierung wird in einem Bereich von 30 ° C bis 350 ° C ( $T_{\text{metal}}$  in Tabelle 1) auf Heizplatte Nr. 1. erhitzt. Für eine erfolgreiche Herstellung der Schichten muss die Temperatur  $T_{\text{metal}}$  der verflüssigten M/LEG wesentlich höher sein als deren Schmelztemperatur  $T_{\text{melt}}$ . Die noch höhere Substrattemperatur  $T_{\text{subs}}$  (eingestellt durch Heizplatte 2) sowie die Abstreichtemperatur  $T_{\text{abs}}$  verhindert eine Verfestigung an der Flüssigmetall-Luft-Grenzfläche durch bspw. Luftströme sowie eine partielle Verfestigung zwischen liquiden M/LEG und dem Abstreicher. Als Abstreicher wird hierbei das Instrument bezeichnet, was in Abbildung 10i Frontansicht durch das blaue Viereck dargestellt wird. Dies besteht aus einem polierten quadratischen Siliciumwafer, der in der Praxis aufgrund der hohen Temperaturen mittels einer Holzklammer in der Hand gehalten wird. Die Kantenlänge des Abstreichers muss größer als der Abstand der Glasleisten der Substrathalterung sein. Ein Tropfen eines flüssigen Metalls / einer flüssigen Verbindung bzw. Legierung (Menge: 100 bis 500 µl, d. h. 0,6 bis 3 g, abhängig von der zu beschichtenden Oberfläche) wird mittels Glaspipette (ist ebenfalls beheizt durch Lagerung auf einer der Heizplatten) auf das Substrat gegeben.

Der Abstreicher (Siliciumwafer) wird auf die oben beschriebene Substrathalterung aufgesetzt und von hinten (wie in Abbildung 10i Frontansicht) mit dem Tropfen aus M/LEG in Kontakt gebracht. Der Abstreicher wird zunächst orthogonal zum Substrat gehalten (Abbildung 10i Frontansicht), wodurch sich der Tropfen aus M/LEG langsam auf dem oberen Siliciumwafer ausbreiten kann. Um die Kontaktfläche zwischen Abstreicher und fluiden M/LEG zu vergrößern, kann eine Glaspipette genutzt werden, indem man mit dieser den Tropfen aus M/LEG lateral an der Unterkante des Abstreichers verstreicht. Das führt dazu, dass zum einen die Kontaktfläche vergrößert wird und zum anderen ist es bei höherschmelzenden M/LEG notwendig, da hiermit die auf der flüssigen Oberfläche des M/LEG entstandene dicke Oxidschicht entfernt und das Fließverhalten optimiert wird. Wenn das Verteilen des flüssigen M/LEG am Abstreicher beendet ist, wird der Abstreicher auf ungefähr 45 - 60 ° (in Bezug auf die Oberflächennormale) geneigt (siehe Abbildung 10i Seitenansicht). Anschließend wird mithilfe einer Pinzette oder eines Spatels das Substrat kontinuierlich unter dem Abstreicher entlang bewegt (Geschwindigkeit ca. 0,5 - 0,65 cm / s), wodurch der Tropfen aus M/LEG gezwungen wird, eine große Oberfläche zu benetzen, indem ein mm dicker Film aus M/LEG auf dem Substrat gebildet wird (Abbildung 10ii). Die anfänglich vorliegende partielle Benetzung des Tropfens aus M/LEG wird damit zu einer stärkeren Benetzung hin zu einem

stabilen Film aus M/LEG überführt (erzwungen). Der hierdurch stark veränderte Kontaktwinkel  $\theta$  begründet sich durch den Aufbruch der Oxidschicht während der erzwungenen Benetzung mittels mechanischer Einwirkung des Abstreichers. Die Dicke des Films aus M/LEG liegt in diesem Stadium, je nach M/LEG, bei einer Dicke von etwa 1,5 – 2 mm. Unmittelbar nach diesem Teilschritt muss die Heizplatte 2 mit dem darauf befindlichen Substrat sukzessive bis zu einem Winkel  $\alpha$  zwischen 1 und 30 ° (abhängig vom Fließverhalten des jeweiligen M/LEG) gekippt werden. Die flüssige M/LEG fließt zum unteren Ende des Substrats und die Filmdicke nimmt am anderen erhöhten Ende des Substrats ab (Abbildung 10iii). Durch vorsichtiges Eindringen eines Skalpells, einer Pipette oder eines Wafers (im Folgenden als Tauchkörper bezeichnet) in die dünne Seite des nun metastabilen Films aus M/LEG am oberen Ende des Substrats, wird die (Hydr)oxidschicht an der Film-Luftgrenzfläche penetriert (Abbildung 10iv mit Vergrößerung), dies imitiert eine Nukleationsentnetzung. Als Konsequenz wird der zunächst stabil vorliegende mm dicke Film aus M/LEG in den metastabilen Zustand gebracht bis er schlussendlich durch die induzierte Nukleationsentnetzung kollabiert. Wichtig ist, dass ein Kontakt, wenn auch nur sehr leicht, zwischen Substrat und Tauchkörper hergestellt wird, um beide Grenzflächen in Kontakt zu bringen (Substrat-Film- und Film-Luft-Grenzfläche: in Abbildung 10iv in der Vergrößerung die beiden orangefarbenen Linien). Infolge dessen zieht sich nun der mm dicke Film aus M/LEG zurück, bildet typischerweise ein voluminösen Tropfen am unteren Rand (NB.: Die zu beschichtende Fläche lässt sich vergrößern indem in diesem Teilschritt der Winkel  $\alpha$  im Bereich  $30^\circ \leftrightarrow 0^\circ \leftrightarrow 30^\circ$  variiert wird.) und hinterlässt eine ultradünne 2D-Schicht im nm-Bereich auf dem Substrat (Abbildung 10v). Die finale Filmdicke  $d$  im nm-Bereich ist als selbstbegrenzende Gleichgewichtsfilmdicke zu verstehen und ist abhängig vom gewählten Material sowie den Umgebungsbedingungen (hier Normalatmosphäre und  $H = 40 - 60 \text{ \% r.h.}$ ). Die Herstellung einer solchen Schicht auf einem Standardglasobjektträger ( $76 \times 26 \text{ mm}^2$ ) dauert 30 - 60 s. Durch N-faches Wiederholen des gleichen Vorgangs i – v (Abbildung 10) auf demselben Substrat können ultradünne heterostrukturierte zweidimensionale Multilayer (2D-VHML) als Komposition aus M/LEG und M/LEG-(Hyd)roxid hergestellt werden. Diese bestehen aus mehreren alternierenden Schichten aus M/LEG und zugehörigen (Hydr)oxid. Die in dieser Arbeit untersuchten Präparationen wurden bei Umgebungsbedingungen ( $p_0 \approx 1013 \text{ hPa}$ ) bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 – 60 % hergestellt. Es ist zu konstatieren, dass bei einer Luftfeuchtigkeit von 40 - 80% gearbeitet werden muss. Bei Unterschreitung der Untergrenze

der Luftfeuchtigkeit ist die Adsorption des Films aus M/LEG am Substrat nicht gewährleistet, wodurch die finale Beschichtung unvollständig bzw. mit Löchern versehen ist. Bei Überschreitung der Obergrenze funktioniert die Abscheidung ultradünner Schichten zwar gut, aber die Oxidation, durch übermäßig viele Wassermoleküle in der umgebenden Atmosphäre lässt den Anteil an M/LEG geringer und den Anteil an (Hydr)oxid höher, innerhalb einer Schicht ausfallen.

#### These zum Filmabscheidungsmechanismus:

Die Young'sche Gleichung [Demtröder1] zur Berechnung der Grenzflächenenergie  $\sigma_{FS}$  zwischen einer homogenen Flüssigkeit ohne Oxidschicht (Gallium in Schutzatmosphäre) und Substrat lautet:

Formel 34 
$$\sigma_{FS} = -(\cos \theta \cdot \sigma_{FL}) + \sigma_{SL}$$

Mit:  $\theta$  = gemessener Kontaktwinkel

$\sigma_{FL}$  = Grenzflächenenergie zw. Film (Ga) u. Luft:  $\sigma_{FL}(Ga \text{ in } CO_2) = 0,358 \text{ Jm}^{-2}$  [knoel]

$\sigma_{SL}$  = Grenzflächenenergie zw. Substrat (KaNa) u. Luft:  $\sigma_{SL}(KaNa) = 0,3 \text{ Jm}^{-2}$  [Fetzer].

Der flüssige Tropfen aus M/LEG befindet sich gemäß seines Kontaktwinkels (siehe Abbildung 10i Front- und Seitenansicht) in einem Zustand partieller Benetzung zum Substrat. Der Kontaktwinkel bspw. eines Galliumtropfens auf RCA gereinigten Kalk-Natron Glas wurde bei einem mittleren Winkel von  $\theta = 137^\circ$  aus 20 Messungen berechnet. Dies entspricht nach der Young'schen Gleichung einer Grenzflächenenergie zw. flüssigen Galliumtropfen und Glassubstrat von  $\sigma_{FS} = 0,562 \text{ Jm}^{-2}$  und kann der geringfügig partiellen Benetzung zugeordnet werden, aber nur, weil ein rückstandsloses Abperlen des Galliumtropfens nicht möglich ist.

Der vorliegende Kontaktwinkel des dicken Metallfilms (siehe Abbildung 10ii) liegt im berechneten Mittelwert für Gallium bei  $\theta = 51,7^\circ$  (aus 20 Messungen). Dies entspricht nach der Young'schen Gleichung einer stark verringerten Grenzflächenenergie zwischen dickem flüssigem Galliumfilm und Glassubstrat von  $\sigma_{FS} = 0,08 \text{ Jm}^{-2}$ . Dies zählt zwar noch zur partiellen Benetzung, kann aber der fast vollständigen Benetzung zugerechnet werden.

Es wird nun vorgeschlagen, dass die Manipulation eines erzwungenen benetzten nm- dicken Films aus niedrigschmelzenden M/LEG als Manipulation des effektiven Grenzflächenpotentials  $\phi(d)$  [Jacobs] dieses Films aus M/LEG verstanden werden kann.

Formel 35 
$$\phi(d) = F(d) - \sigma_{FS} - \sigma_{FA} \neq 0$$

Mit:  $F(d)$  = Filmdickenabhängige freie Energie

$\sigma_{FS}/\sigma_{FL}$  = Grenzflächenenergien Film-Substrat / Film-Luft

Diese Vorstellung soll von folgendem Schema in Abbildung 11 gestützt werden.

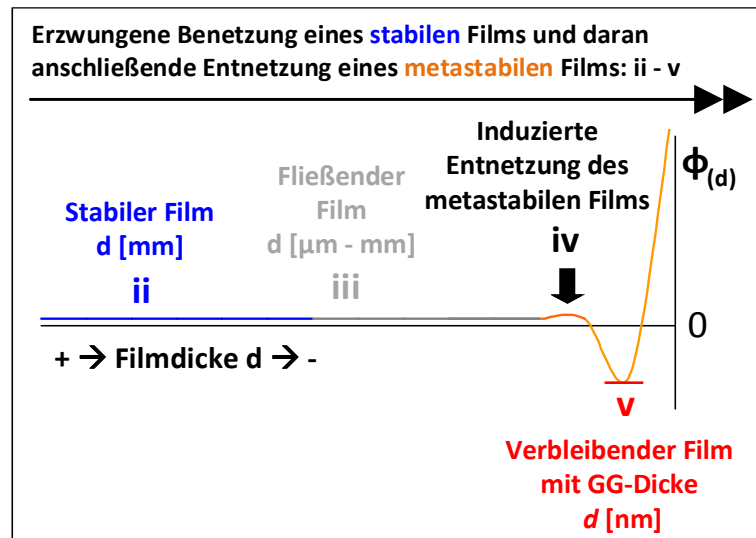


Abbildung 11: Schema zur Darstellung der Änderung des Grenzflächenpotentials  $\phi(d)$  in Abhängigkeit der Filmdicke  $d$  während der Präparation von 2D-VHML mittels iFCaFW.  
Die hier gezeigten Teilprozesse ii – v Entsprechen den Teilschritten des Schemas zur Präparationsmethode in Abbildung 10ii – v.

Die Anfertigung des Schemas in Abbildung 11 wurde durch den Theorieteil der Referenz [Seemann] inspiriert. Bekannt sind, zumeist vom effektiven Grenzflächenpotential abhängige, lokale Entnetzungsprozesse, bspw. bei flüssigen Polymerfilmen [Seemann] oder bei lasergeschmolzenen Goldfilmen [Herminghaus]. Die physikalische Grundlage für diese Art von Entnetzungsvorgängen ist die spinodale Entnetzung. Diese Entnetzungsform wird durch thermisch getriggerte Kapillarwellen in instabilen Filmen herbeigeführt, sie führt zu begrenzten radialsymmetrischen Mustern. Bei den Experimenten in [Seemann] und [Herminghaus] war die Film-Luftgrenzfläche nicht mit einer festen Schicht, bspw. aus Oxid oder Hydroxid belegt. Bei dem hier vorgestellten Entnetzungsszenario ist aber davon auszugehen, dass es sich um eine Nukleationsentnetzung, genauer um eine heterogene Nukleationsentnetzung von - in Metastabilität geführter – Metallfilme mit einer festen (Hydr)oxidschicht an der Film-Luftgrenzfläche handelt.

Im Fall des hier gezeigten Präparationsschemas ist es so, dass ein auf das Substrat abgelegter partiell (-schwach) benetzender Tropfen aus M/LEG (Abbildung 10i) zu einem (fast vollständig) benetzenden Film aus M/LEG (Abbildung 10 und Abbildung 11ii) mit einer Dicke von 1-2 mm gezwungen wird. Dieser mm dicke Film aus M/LEG wird durch Kippen des Substrats zu einem etwas dünneren ( $d = 1 \mu\text{m} - 1 \text{mm}$ ) metastabilen Film aus M/LEG (Abbildung 10 und Abbildung 11iii) überführt. Die Abbildung 10iv zeigt, wie die Film-Luft-Grenzfläche  $FL$  mittels des Tauchkörpers in Annäherung mit der Film-Substrat-Grenzfläche  $FS$  gebracht wird (in der Vergrößerung, die orangen Linien). In der Abbildung 11iv wird dieser Vorgang durch induzierte Entnetzung des metastabilen Films beschrieben. Diese Annäherung der beiden Grenzflächen durch den Tauchkörper kann als lokaler Defekt bzw. chemische Anomalie in dem Film aus M/LEG aufgefasst werden. Das Einwirken dieses lokalen Defekts hat eine Nukleationsentnetzung mit einem stetig lateral wachsenden Horizont, ausgehend vom Ort der Initiation der Nukleationsentnetzung über die Fläche des Substrats zur Folge. Die vom Film entnetzte Fläche ist nicht etwa „trocken“, sondern es bleibt ein Film mit einer Gleichgewichtsfilmdicke (GG-Dicke) zurück (Abbildung 10 und Abbildung 11v), diese ist wiederum abhängig vom Grenzflächenpotential. Dieser Entnetzungsprozess wird also durch eine signifikante Änderung der Filmdicke  $d$  von der mm-Skala hin zur nm-Skala begleitet. Die starke Änderung der Filmdicke hat eine massive Volumenänderung  $\Delta V$  des Films zur Folge, womit sich unter Wahrung des Minimumprinzips der inneren Energie eines Systems (2. Hauptsatz HS der Thermodynamik TD) und dem Formalismus des 1. HS der TD [Kuchling]:

*Formel 36* 
$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

Mit  $Q$  = Thermische Energie und  $W$  = Arbeit, die folgende Überlegung vollziehen lässt:

Wenn sich das Volumen in einem solchen Ausmaß ändert ( $-\Delta V = V_2 - V_1$  mit  $V_2$  nach Entnetzungsprozess und  $V_1$  vor dem Entnetzungsprozess), wird Arbeit  $\Delta W$  am System verrichtet und proportional dazu die volumenabhängige innere Energie  $U$  und damit deren Legendre-Transformierte freie Energie  $F$  beeinflusst. Die freie Energie ist nun zu konstatieren als filmdickenabhängige Größe  $F(d)$ . Die filmdickenabhängige freie Energie des Systems  $F(d)$  [Jacobs], flüssiger Film aus M/LEG, lässt sich unter Hinzunahme der Grenzflächenenergien  $\sigma_{FS}$  (Film – Substrat) und  $\sigma_{FL}$  (Film-Luft) ausdrücken mit:



Formel 37 
$$F(d) = \sigma_{FS} + \sigma_{FL} \text{ [Jm}^{-2}\text{]}$$

Für die Grenzflächenenergie (Oberflächenspannung  $\sigma_i$ ) lässt sich auch formulieren [Kuchling] als:

Formel 38 
$$\sigma_i = \frac{\Delta W}{\Delta A}$$

D.h., die Oberflächenenergie ist proportional zum Quotienten aus, zur Vergrößerung der Oberfläche erforderlichen Arbeit  $\Delta W$  und der resultierenden Oberflächenänderung  $\Delta A$ . Wie aus dem Präparationsschema bekannt ist, wird die Fläche A vergrößert, indem der partiell benetzende Tropfen aus M/LEG zu einem fast vollständig benetzenden Film aus M/LEG gezwungen wird. Es wird zunächst Arbeit geleistet, um die benetzte Fläche zu vergrößern. Das Volumen bleibt zunächst konstant. Soll der metastabile Film aber entnetzen, wird das Volumen lokal beeinflusst, es wird an einer Stelle (Kompression durch den Tauchkörper) verringert  $-\Delta V$ , um schließlich eine verhältnismäßig große Flächenänderung  $-\Delta A$  zu erzielen, indem sich der Film wieder zu einem räumlich begrenzten Tropfen zurück zieht. Man kann nun substituieren und für  $F(d)$  schreiben:

Formel 39 
$$F(d) = \frac{\Delta W_{FS}}{\Delta A_{FS}} + \frac{\Delta W_{FL}}{\Delta A_{FL}}$$

Des Weiteren ist damit  $F(d)$ :

Formel 40 
$$F(d) = \frac{(\Delta U - Q)_{FS}}{\Delta A_{FS}} + \frac{(\Delta U - Q)_{FL}}{\Delta A_{FL}} = \left( \frac{(-p \cdot (-\Delta V))_{FS}}{\Delta A_{FS}} + \frac{(-p \cdot (-\Delta V))_{FL}}{\Delta A_{FL}} \right) \cdot (-Q)$$

Die letzte Formel kann weiter vereinfacht werden, da in erster Näherung die thermische Energie  $Q$  während des Beschichtungsvorgangs konstant bleibt:

Formel 41 
$$F(d) = \left( \frac{(-p)_{FS}}{\Delta A_{FS}} + \frac{(-p)_{FL}}{\Delta A_{FL}} \right) \cdot (-\Delta V) = C \cdot (\Delta V) \text{ [Jm}^{-2}\text{]}$$

Es ist nun davon auszugehen, dass sich während des Beschichtungsprozesses der Druck  $p$  bzgl. der Grenzflächen  $FS$  und  $FL$  nicht ändert. Somit kann der erste Term der Gleichung als Konstante  $C$  geschrieben werden. Der variable Parameter ist nur noch  $\Delta V$ . Vergleicht man nun das Volumen  $V_1$  des erzwungen benetzten Films ( $d$  [mm]) mit dem Volumen  $V_2$  der finalen Gleichgewichtsdicke des zurückbleibenden Films ( $d$  [mm]) nach der Beschichtungsprozedur, so lässt sich eine extreme Dezimierung des Filmvolumens feststellen ( $= -\Delta V$ ). Infolge dessen hat das System einen niedrigeren Zustand der dickenabhängigen freien Energie  $F(d)$  einnehmen können. Das führt wiederum dazu, dass das Grenzflächenpotential der finalen

Gleichgewichtsfilmdicke ( $d$  [nm]) viel geringer bzw. negativ ist (siehe Abbildung 11v). Das Bedürfnis des Systems „erzwungen benetzter Film aus M/LEG“ den niedrigsten Zustand der inneren Energie und damit der dickenabhängigen freien Energie  $F(d)$  zu bestreben, lässt den Film bis zu einem Minimum von  $\phi_{(d)}$  bei einer dementsprechenden GG-Filmdicke im nm-Bereich entnetzen.

Die ausschließlich durch das Grenzflächenpotential  $\phi_{(d)}$  selbstlimitierende GG-Filmdicke  $d$  [nm] liegt bei den gewählten Elementen und metallischen Verbindungen bei  $d = 2,8 - 6,7$  nm je Einzelschicht und nimmt eine Fläche  $A$  bis zu mehreren  $\text{cm}^2$  ein. Mehrere aufeinander applizierte Einzelschicht  $N$  ergeben dann eine Gesamtfilmdicke von  $N \cdot d$  [nm] und somit die Struktur eines 2D-VHML, zu bezeichnen mit  $[\text{MO}_x\text{H}_y / \text{M} / \text{MO}_x\text{H}_y]_N$ .

Diese hier beschriebene Betrachtung gilt nur für homogene Flüssigkeiten. Im reellen Fall verfügen die flüssigen Metalle in Normalatmosphäre über eine passivierende Oxidschicht, welche die Oberflächenenergien beeinflussen. Es ist somit eine theoretische Näherung bei der die Chemie der Grenzflächen vernachlässigt wird.

#### 4.1.4 Nachbereitung der angefertigten Multischichten für die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen

Für die Messung des Flächenwiderstands  $R_s$  musste eine geeignete Konnektierung der ultradünnen (2D) Schichten entwickelt werden. Die Problematik liegt darin, dass gewöhnliche Flächenwiderstandsmessungen an einer homogenen Einzelschicht mittels Vier-Punkt-Methode durchgeführt werden können, nicht aber an den hier gefertigten Multischichtsystemen. Dies begründet sich im Aufbau der vertikalen „Sandwichstruktur“ der für diese Arbeit produzierten Multischichtsysteme. Am Bsp. einer Fünffachschicht (5L), d.h. an einem  $[\text{M} / \text{MO}_x\text{H}_y]_5$  eines beliebigen Films, lässt sich darstellen, dass mit gewöhnlichen Methoden zur Flächenwiderstandsmessung nicht gearbeitet werden kann. Da die elektrisch leitfähigen Schichtsegmente bestehend aus M/LEG von weniger leitfähigen Hydroxidschichtsegmenten separiert werden, könnte mit einer oberflächennahen Flächenwiderstandsmessung durch vier aufgesetzte Elektroden nur ein Teil des Stroms  $I$  bei angelegter Spannung  $U$  innerhalb der obersten 1-2 Schichten an der Luftgrenzfläche gemessen werden. Die am Substrat befindlichen unteren 3-4 Schichten werden durch diese Methode nicht erfasst. Empirisch wurde dies durch Flächenwiderstandsmessungen belegt, bei denen, mittels Auflegen von Spitzenkontaktelektroden, Messungen als Zwei-Punkt-Methode

durchgeführt wurden. Diese Messungen zeigten einen stets höheren Flächenwiderstand als Messungen mit der hier vorgeschlagenen Konnektierung. Daraus wird geschlussfolgert, dass es auch bei Messungen mit der Vier-Punkt-Methode, bei denen die Spitzenkontaktelektroden auch auf die Oberfläche der Probe gelegt werden, zu gleichen Abweichungen (höherer Flächenwiderstand) kommt. Bei der hier angewandten Konnektierung wird durch die Erzeugung offener Stirnseiten an den Filmen und mittels Verwendung einer halbflüssigen Legierung an den Stirnseiten, der verlustfreie Stromverlauf und die damit einhergehende korrekte Flächenwiderstandsmessung über alle Schichten eines Multischichtsystems hinweg gewährleistet. Da für die gesamte Filmnachbereitung der Konnektierung drei Bauteile aus Glas notwendig sind, werden diese im Folgenden als Stockwerke bezeichnet.

Zunächst wird ein Film, wie in Abbildung 10i-v zu sehen, mittels iFCaFW auf einem Kalk-Natron-Glas hergestellt. Ein Glassubstrat zu verwenden, ist für die Flächenwiderstandsmessung unabdingbar, da sichergestellt sein muss, dass das Substrat selbst nicht elektrisch leitfähig ist. Dieses nun durch einen 2D-VHML beschichtete Glassubstrat (folgende Abbildung 12a) wird mithilfe eines Glasschneiders weiter bearbeitet. Die, durch noch flüssiges M/LEG benetzten beiden Enden des Glassubstrats werden abgeschnitten, so dass kaum flüssiger Rest aus M/LEG an dem Film verbleibt. Das Abschneiden am Grenzbereich des flüssigen Restes aus M/LEG und durch die ultradünne Beschichtung hindurch hat den Querschnitt des Films an zwei Seiten geöffnet, womit die beiden Stirnseiten einer jeden Schicht in dem 2D-VHML offen liegen und zur elektrischen Leitfähigkeitsmessung durch die gesamte Filmdicke hinweg genutzt werden können. Der getätigte Schnitt am Grenzbereich des flüssigen Restes aus M/LEG hat den nützlichen Nebeneffekt, dass die nun offen vorliegenden Stirnseiten des 2D-VHML nicht sofort mit Luftsauerstoff in Verbindung kommen. Sollten noch längs, also von Stirn- zu Stirnseite flüssige Reste aus M/LEG vorhanden sein, so werden diese ebenfalls mittels Glasschneider abgeschnitten, um einen möglichen Kurzschluss bei der elektrischen Leitfähigkeitsmessung zwischen den Stirnseiten zu verhindern. Im Weiteren wird nun der zugeschnittene beschichtete Glasobjektträger mit der nicht beschichteten Rückseite an beiden Enden auf zwei kleinere Glasstücke aufgeklebt. Man kann hierfür einen Tropfen herkömmlichen Glaskleber nutzen. Diese beiden kleineren Glasstücke werden schließlich mittels gleichem Glaskleber auf einen weiteren aber unbearbeiteten Glasobjektträger aufgeklebt. Die nun vorliegende Konstruktion mehrerer Stockwerke dient der Befestigung von Kupferband (verfügt über elektrisch leitfähigen Acrylkleber an der Unterseite). Das

Kupferband wird so positioniert, dass es zur Hälfte die offenen Stirnseiten der Filmfläche bedeckt und zur anderen Hälfte um diese herum geklappt, an das darunter befindliche Konstrukt geklebt werden kann. Die offenen Stirnseiten der Filmfläche werden vor dem Verkleben mit dem Kupferband noch mit einer Legierung, bestehend aus Gallium und Indium ( $\text{GaIn}(1:1)$ ), ausgestattet (siehe Abbildung 12b). Diese Metallverbindung ist bei Raumtemperatur erstarrt ohne zu Wachstum großer Kristalle zu neigen. Beim Abkühlen dieser Verbindung entsteht eine mikrokristalline Masse, die sich nicht zu einem erheblich größeren Kristall weiter entwickeln kann. Dies hat, gegenüber bspw. der Verwendung von reinem Gallium, den Vorteil, dass es nicht beim notwendigen Kontakt mit dem Kupferband akut zu einem Kristall erstarrt (Kupferband dient bei Unterschreiten der Schmelztemperatur instantan als Kristallisationskeim). Die Verwendung der Legierung  $\text{GaInSn}(7:2:1)$  zur Konnektierung wäre aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur auch möglich, jedoch ist diese Legierung sehr fließfähig und würde sich bei Unachtsamkeit auf dem Film verteilen und demnach zu Kurzschlüssen bei der Leitfähigkeitsmessung führen. Die Ga-In-Verbindung im Massenverhältnis von 1:1 hat sich besonders wegen seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit und wegen den vorliegenden strukturellen Eigenschaften der „sandartigen“ Masse (kleine feste Partikel/Kristalle in einer Matrix aus restlicher metallischer Flüssigkomponente), welche weder zur Bildung großer Kristalle noch zum Verfließen neigt, als Favorit erwiesen. Das Kupferband wird fest um das gesamte Konstrukt gewickelt und im Nachgang wird mittels Spatel das Kupferband an die Kante des beschichteten Substrats gepresst. Hierbei wird nochmals die darunter befindliche Ga-In-Verbindung komprimiert und an die Stirnseiten des Films verdichtet (siehe Abbildung 12c). Sollte die flüssige Komponente der Ga-In-Verbindung austreten, so kann diese mit einer Glaspipette o.ä. punktgenau abgesaugt werden.

Abschließend ist die Vermessung der mittleren Filmfläche  $A$  (Länge  $l$  x Breite  $b$  des Films) notwendig, um den Geometriefaktor  $\left(\frac{b}{l}\right)$  für die Berechnung des Flächenwiderstands  $R_s$  zu bestimmen. Für die hier vorgestellten Messungen wurden für den Geometriefaktor jeweils 3 Mal die Breite sowie die Länge gemessen, woraus für  $b$  und  $l$  ein arithmetisches Mittel gebildet wurde.

Zur Aufnahme der U-I-Kennlinien muss das fertige Präparat nur noch an den Kupferbändern in Abbildung 12c mittels zweier Elektroden in Form von Krokodilklemmen an das Set-Up der elektrischen Leitfähigkeitsmessung (DC) angeschlossen werden.

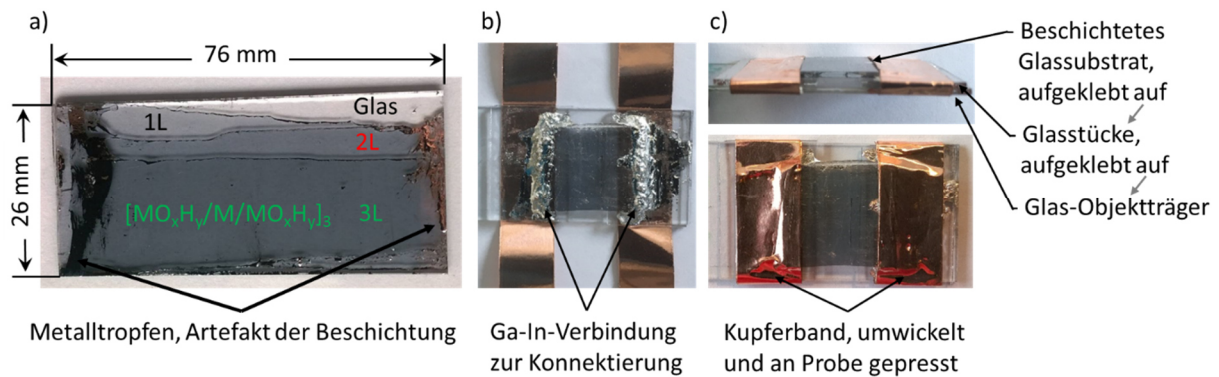


Abbildung 12: Ablauf der Filmkonnektierung eines 2D-VHML.

a) Ein repräsentativer Film aus der Produktion mittels iFCaFW, markiert ist das Glassubstrat, die erste (1L), die zweite (2L) und dritte (3L) abgeschiedene Schicht sowie Überreste von flüssigen Metall an den Rändern. b) Ein Stück aus dem 3L-Bereich aus (a) wurde ausgeschnitten und mittels Ga-In-Verbindung stirnseitig beträufelt. c) Gezeigt wird der Film im Endzustand, oben: der Film im Querschnitt mit Beschreibung der einzelnen Stockwerke, unten: der Film in der Draufsicht.

Diese Form der Filmnachbereitung in Abbildung 12 sowie der vorherigen Filmpräparation in Abbildung 10i-v auf einem amorphen, nicht-elektrisch leitfähigen und optisch transparenten Glas bringt den Vorteil mit sich, dass sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten Filme jeweils für alle angewandten Untersuchungsmethoden geeignet waren. Hinzu kommen Untersuchungen an dünnen Schichten, die auf Silicium abgeschieden wurden.

## 4.2 Untersuchungen an verschiedenen 2D-VHML aus Gallium sowie binären und ternären Zusammensetzungen mit Galliumanteil

### 4.2.1 Gallium (Ga)

#### Optische Mikroskopie und Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zunächst wurde anhand von AFM Aufnahmen nachvollzogen, ob ultradünne Galliumschichten, die mit dieser hier vorgestellten Methode abgeschieden wurden, ebenfalls bei den vergleichsweise großflächigen Schichten ähnliche Schichtdicken ausbilden, wie in anderen Untersuchungen für reines Gallium dokumentiert wurde. Der Unterschied zu bisherigen Untersuchungen an Gallium liegt nicht nur in der Präparationsmethode sowie der Größe der Beschichtungsfläche, sondern auch in der Anzahl gestapelter Schichten und der Art des favorisierten Substrats. Für Gallium als Monoschicht auf Muskovit (Mica) wurde in anderen Untersuchungen der Wert  $d = 2,8 \pm 0,2$  nm für die Dicke einer Einzelschicht mittels AFM-Messungen nachgewiesen [Lawrenz]. Die Abbildung 13a-b zeigt ein Foto einer

Dreifachschicht aus Gallium sowie eine mikroskopische Aufnahme derselben. Die Ergebnisse der AFM-Messungen zeigt Abbildung 13c-f womit der ausgewählte Referenzwert bestätigt werden konnte.

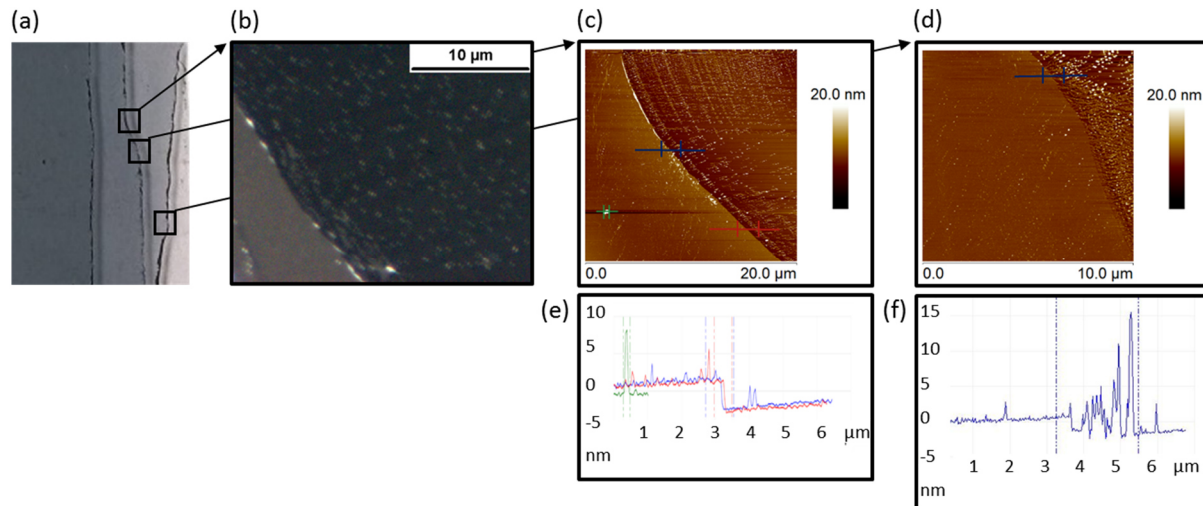


Abbildung 13: a) Ein Foto einer Dreifachschicht aus Gallium. b) eine Mikroskopische Aufnahme des Rands der ersten zur zweiten Schicht in 100facher Vergrößerung. c) Aufnahme mittels AFM im Tapping-Mode am Rand der zweiten zur ersten Schicht. d) Aufnahme mittels AFM im Tapping Mode am Rand der ersten Schicht zum Glas-Substrat. e) Das zu c) zugehörige Höhenprofil der AFM Aufnahme an zwei Positionen. Die vertikale Höhe der zweiten Schicht ist im Mittel bei  $z = 3,5$  nm. Die größten Tröpfchen sind im Durchmesser  $\varnothing$  kleiner als 500 nm (bspw. grüner Peak). f) Das zu d) zugehörige Höhenprofil der AFM Aufnahme an einer Positionen. Die vertikale Höhe der ersten Schicht liegt im Mittel bei  $z = 3,1$  nm.

Wie in der obigen Abbildung 13 gezeigt wird, konnte für eine Monoschicht der Wert von  $d = 2,8 \pm 0,2$  nm auch auf Glassubstraten mit dem Rasterkraftmikroskop reproduziert werden. Interessant ist die Erweiterung dieser Erkenntnisse um die Tatsache, dass sich Gallium auf größeren Flächen, auch auf Glassubstraten abscheiden lässt, als bisher. Hinzu kommt die neue Betrachtung von Multischichten aus Gallium u.a. auf Glassubstraten. Jede weitere aufgetragene Schicht, hier am Bsp. der zweiten Schicht mit  $d = 3,5$  nm, ist dabei in erster Näherung am Wert der Monoschicht mit  $d = 3,1$  nm. Deutlich zu erkennen ist der massiv gestörte Rand der Monoschicht zum rauen Glassubstrat (rasterkraftmikroskopisch gemessene Rauigkeit  $R_{\text{rms}} = 0,9$  nm). Die etwa 3 nm dicke Schicht geht mit einem diskreten Höhenabfall zum Substrat über, jedoch sind in diesem Grenzbereich vermehrt große Tropfen von Gallium zu verzeichnen. Das ist im AFM Bild (Abbildung 13d) sowie im Höhenprofil (Abbildung 13f) deutlich zu erkennen (weiße Punkte bzw. Peaks). Der Rand von der zweiten zur ersten Schicht

fällt wesentlich diskreter aus (Abbildung 13e). Es bleiben nur kleinere Tropfen am Rand zurück. Diese Tropfen sind geradezu periodisch in Linien auf der ersten Schicht abgelegt (Abbildung 13c) und immer wesentlich kleiner als 500 nm im Durchmesser (siehe grüner Peak in Abbildung 13e). Dieser Rand, frei von größeren Tropfen, ist der geringeren Rauigkeit auf der ersten Beschichtung geschuldet. Die zweite Schicht kann somit „störungsfreier“ auf der ersten Schicht abgeschieden werden. Die mikroskopische Aufnahme in Abbildung 13b wurde mittels Bildstatistik ausgewertet. Das Verhältnis von beschichteter Fläche mit 2D-VHML aus Gallium zur Belegung mit Metalltröpfchen wurde in der Software Java/ImageJ berechnet (siehe Anhang A3). Auf einer 200  $\mu\text{m}^2$  großen Fläche einer Monoschicht ( $N = 1$ ) befanden sich nur 7,6 % Mikrotröpfchen. D.h. 184,8  $\mu\text{m}^2$  von vermessenen 200  $\mu\text{m}^2$  Filmfläche bestanden aus der Monoschicht.

#### UV/Vis/NIR – Spektroskopie

Die folgende Abbildung 14 zeigt die Absorptionsspektren der Schichtsysteme mit  $N = 1 - 7$  Schichten aus Gallium auf Kalk-Natron-Glassubstraten (KaNa). Die Messungen wurden an Filmen vorgenommen, deren Alter (Zeitraum nach der Produktion) für alle bei ca. 70 Tagen lag. Die Stufen bei einer exakten Wellenlänge von 860 nm sind gerätetypische Artefakte und stellen keine Eigenschaft des durchstrahlten Materials dar. Bei der Wellenlänge von 860 nm wechselt das Gerät während der Messung zwischen den zwei verbauten optischen Gittern.

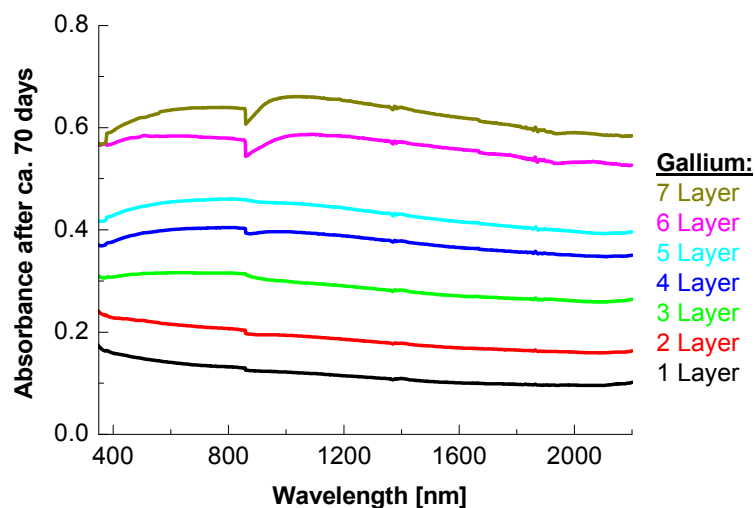


Abbildung 14: Absorptionsspektrum von 2D-VHML aus Gallium auf KaNa-Glas für die Schichtsysteme  $N = 1 \text{ Layer} - 7 \text{ Layer}$ . [Runde1]

Die Absorptionsspektren im Bereich 350 – 2200 nm zeigen unstrukturierte Kurven. Die Absorption steigt mit Anzahl der Schichten. Dies ist der Zunahme an metallischen Anteil innerhalb eines 2D-VHML geschuldet. Hin zu kleineren Wellenlängen unterhalb 600 nm lässt die Absorption bei Multischichten, die größer sind als eine Dreifachschicht wieder nach, das Material wird transparenter. Dies steht im Zusammenhang mit der Plasmafrequenz  $\omega_P$  für Metalle [Hunklinger].

Formel 42

$$\omega_P = \sqrt{\frac{q^2}{m_e^* \varepsilon_\infty \varepsilon_0} \cdot n_e}$$

Mit:  $q$  = Elementarladung

$m_e^*$  = Effektive Masse der Ladungsträger

$\varepsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante im Vakuum

$\varepsilon_\infty$  = Beitrag zur Dielektrischen Leitfähigkeit der gebundenen Ladungsträger  
(in erster Näherung: 1)

$n_e$  = Ladungsträgerdichte

Bei dieser Plasmafrequenz gehen die, für die Lichtabsorption verantwortlichen Elementarteilchen, die (Leitungs-)Elektronen in Resonanz mit der intrudierenden Strahlung. Eintretende Strahlung größer als die Plasmafrequenz  $\omega > \omega_P$  wird transmittiert. Das abnehmende Absorptionsverhalten bei kleineren Wellenlängen (= größeren Frequenzen) ist konform mit dem Drude-Modell für Metalle.

Die Verminderung der Absorption hin zu kleiner Wellenlängen zeigt sich für die Schichtsysteme, die größer sind als eine Dreifach-Schicht. Bei Schichtzahlen die kleiner oder gleich einer Dreifach-Schicht sind ist ein Anstieg der Absorption hin zu kleiner Wellenlängen zu erkennen. Bei geringen Schichtzahlen ( $N \leq 3$ ) ist nur eine geringe Menge Metall kumuliert, wodurch der durchstrahlte Materialquerschnitt sehr dünn ist.

Die Transmission einer Monoschicht liegt bei über 90% der Gesamteinstrahlung. Die Transmission einer Sechsfach-Schicht liegt noch bei etwa 55% der Gesamteinstrahlung. Am Absorptionsspektrum der unteren Schichtzahlen, dem Ein- bzw. Zwei-Schichtsystem ist zu erkennen, dass diese nahezu vollständig hydroxieren, was zu einer sichtbaren Abnahme des metallischen Anteils im Schichtsystem führt. Die Absorptionsspektren des Ein- bzw. Zwei-Schichtsystems gleichen ansatzweise transparenten Oxiden. Dem entgegen, stehen die Systeme höherer Schichtzahlen mit  $N > 3$ . Diese absorbieren stärker und zeigen typische Absorptionskurven für dünne Metallschichten mit abnehmender Absorption bei kleineren Wellenlängen unterhalb ca. 600 nm.



## Röntgenreflexion (XRR)

Strukturelle Aufklärungen der erzeugten 2D-VHML wurden mittels Röntgenographischen Methoden vollzogen. Bei den hier vorgestellten hochauflösenden Röntgenreflektometrischen Untersuchungen (XRR) wurde die alternierende Heterostruktur aus Metall- und Metallhydroxid- Komponenten innerhalb eines Multilayers nachgewiesen. Des Weiteren konnten hiermit Filmdicken ( $d$ , gesamter Multilayer) sowie Einzelschichtdicken des metallischen ( $d_M$ ) und hydroxidischen Anteils ( $d_{MOxHy}$ ) berechnet werden.

Die nun aus den Röntgenreflexionskurven gewonnenen Elektronendichtepprofile  $\rho_{el}$  geben Aufschluss über interne Rauigkeiten  $\sigma_R$  der Grenzflächen sowie Hinweise zur chemischen Struktur des 2D-VHML. Die Abbildung 15 zeigt die untersuchten Gallium Multischichten 1L bis 8L.

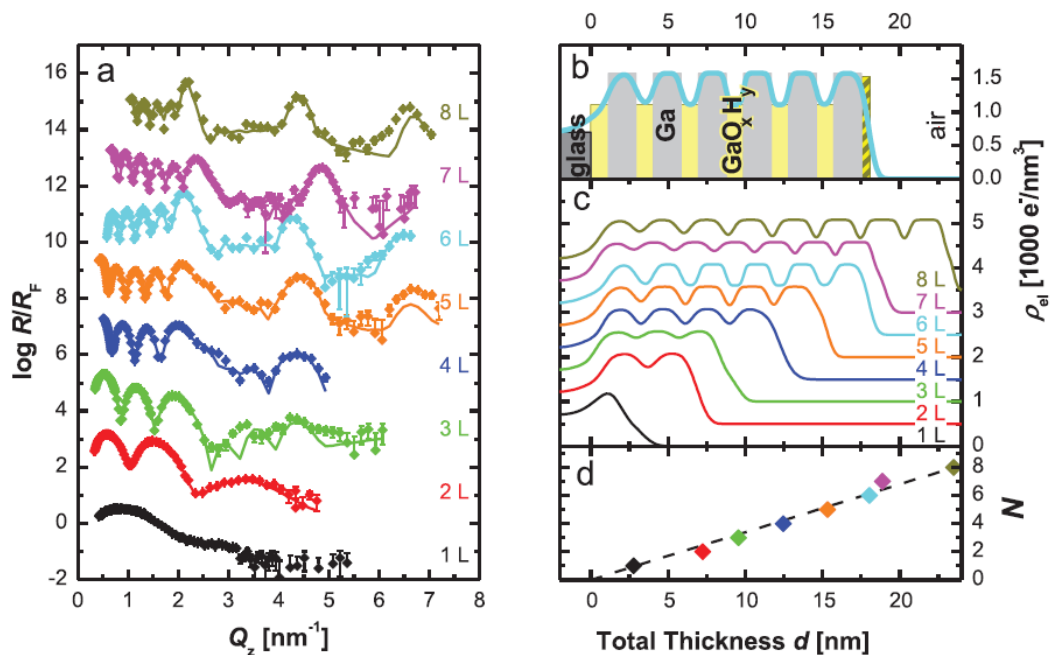


Abbildung 15: Röntgenreflexionsmessungen (Datenpunkte = Symbole, Fit = Linien) a) Aufgezeichnete Röntgenreflexionskurven (Fresnel-normiert und vertikal verschoben) von 2D-VHML aus Gallium. Dargestellt sind die Schichtsysteme  $N = 1 - 8$  (wie eingezeichnet 1L – 8L). b) Modelvorstellung der Schichtstruktur mit alternierenden Elektronendichten, darüber gelegt (hellblaue Kurve) ein 6L. c) Elektronendichtepprofile zugehörig zu den Röntgenreflexionskurven in a). d) Lineare Entwicklung der Gesamtschichtdicke  $d$  (Total Thickness) mit zunehmender Schichtzahl  $N$ . [Runde1]

In den Fresnel-normierten Röntgenreflexionskurven der Gallium-Multischichten (Abbildung 15a) sind harmonische Oszillationen (Kiessig-Fringes, Formel 26) zu sehen, aus deren Frequenz sich mit  $d = \frac{2\pi}{\Delta Q_z}$  (Formel 26) die Gesamtdicke des 2D-VHML ergibt. Die Erzeugung von

Maximas (Bragg-Peaks) in den Röntgenreflexionskurven - insbesondere ist dies bei größeren Schichtzahlen  $N$  zu erkennen - weist auf eine Überstruktur bzw. auf ein sich wiederholendes vertikales Muster hin.

Zur Berechnung der Dicke von Überstrukturen bzw. Wiederholeinheiten lässt sich der Zusammenhang  $d_{\text{rep}} = \frac{2\pi}{Y_B \cdot Q_{zB}} = \frac{2\pi}{\Delta Q_{zB}}$  (Formel 30) verwenden. Hierbei ist  $Y_B$  die Ordnung des Bragg-Peaks  $Q_{zB}$ . Bei bestimmten Dickenverhältnissen zwischen den metallischen und den nichtmetallischen Schichten sind bestimmte Bragg-Peaks verboten, so z.B. der zweite Bragg-Peak bei einem 1:1 Verhältnis.

Jeder Bragg-Peak ist durch drei Größen charakterisiert, die Höhe (Intensität), die Halbwertbreite (Rauigkeit) und die Positionen (Dicke Wiederholeinheit).

Es ist bei höheren Schichtzahlen ( $N \geq 3$ ) zu erkennen, dass mit steigender Schichtzahl  $N$  die Intensitäten der Bragg-Peaks (Höhe) der ersten, relativ zur zweiten Ordnung, zunehmen.

Mit der steigenden Schichtzahl geht auch eine Verschmälerung (Halbwertbreite) der Bragg-Peaks einher, da mit Anzahl der Beschichtungsschritte die Anzahl Wiederholeinheit erhöht wird.

Ungewöhnlich ist, dass sich innerhalb einer Messung die Halbwertbreite der Bragg-Peaks mit zunehmenden  $Q_z$ -Wert vergrößert. Das bedeutet, dass bei größeren  $Q_z$ -Werten weniger Schichten zum Bragg-Peak beitragen.

Die Intensität der Reflexionskurven nimmt bei großem  $Q_z$  für Filme mit steigender Schichtenanzahl in der Multischicht zu. Während bspw. die Intensität des 5L über den gesamten  $Q_z$  Bereich stetig sinkt, bleibt sie beim 6, 7, und 8L konstant bzw. parallel zur  $Q_z$ -Achse. Das lässt sich als Abnahme der Oberflächenrauigkeit mit zunehmender Schichtzahl interpretieren, d.h. die vorgegebene Substratrauigkeit wird mit jedem Beschichtungsschritt weniger reproduziert – die Filme werden glatter. D.h. aber auch, dass die internen Grenzflächenrauigkeiten innerhalb einer Multischicht vom Substrat zur Luftseite abnehmen. Der Betrag der Substrat-nahen Schichten zur Streuamplitude wird daher für größere  $Q_z$ -Werte durch ihre größere Rauigkeit stark gedämpft – effektiv tragen also weniger Schichten zu den hohen Bragg-Peaks bei, sie werden daher breiter.

Die Abstände der Bragg-Peaks (Positionen) geben Aufschluss über die Dicke der Wiederholeinheiten  $N$ , siehe Formel 30. Vergleicht man die Multischichten mit unterschiedlicher Schichtzahl in Abbildung 15a lässt sich erkennen, dass die Positionen der Bragg-Peaks der 1 - 3 Ordnung nicht konstant bei gleichen  $Q_z$ -Werten zu finden sind (leichte Verschiebungen der  $Q_z$ -Werte pro Bragg-Peak von  $1 - 3 \text{ nm}^{-1}$ ). D.h. innerhalb einer Präparation ist die Wiederholeinheit sehr gut reproduziert. Von Präparation zu Präparation existieren aber leichte Modulationen unter den Wiederholeinheiten.

Aus den bisher beschriebenen Eigenschaften lässt sich folgendes Modell entwickeln. Eine Multischicht besteht aus  $N$  Wiederholeinheiten mit der Dicke  $d_{\text{rep}} = d_M + d_{\text{MO}_x\text{H}_y}$  sowie einer sub-nm dicken Deckschicht  $d_{\text{top}}$ , welche die stärkere Oxidation an der Oberfläche berücksichtigt. Das folgende Schichtenmodell (Abbildung 16) in einer Sandwichstruktur ist für alle in dieser Arbeit dargestellten Filme, mit Ausnahme der 2D-VHML aus Bismut, repräsentativ.

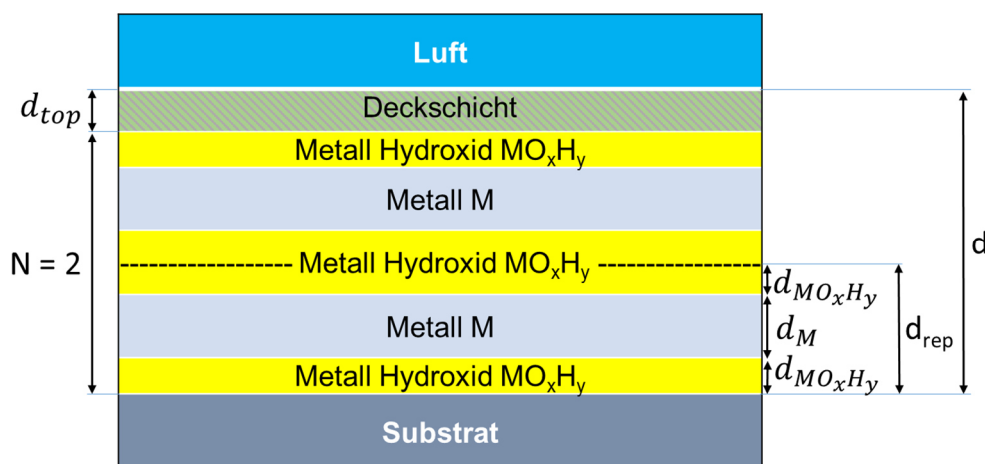
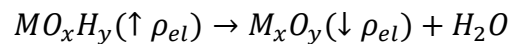


Abbildung 16: Schichtenmodell der produzierten 2D-VHML mit Angabe der Komponenten und ihrem Beitrag an der Gesamtdicke  $d$ .

Angenommen wird, dass die nicht-metallischen elektronenärmeren Zwischenschichten aus Metallhydroxiden bestehen, da die Hydroxide der verwendeten Metalle generell eine niedrigere Elektronendichte, als die reinen Metalle besitzen. Im Gegensatz zu den Hydroxiden haben Oxide etwa gleichhohe oder sogar höhere Elektronendichte wie die entsprechenden Metalle. Das Schichtenmodell in Abbildung 16 zeigt den Aufbau eines 2D-VHML im Querschnitt. Darin zu erkennen, die einzelnen Beiträge der vertikalen Ausdehnung der Komponenten auf dem Substrat. Dargestellt ist Beispielhaft eine Zweifachschicht, d.h.  $N = 2$ .

Der metallische Anteil mit  $d_M$  ist bei allen Filmen immer größer als der Metallhydroxidanteil  $d_{MOxHy}$ . Die in Abbildung 16 eingezeichnete gestrichelte Linie zeigt den Kontaktbereich bzw. die Grenzfläche der Metallhydroxidkomponenten zweier aufeinander abgeschiedenen Wiederholeinheiten. Die Metallhydroxidkomponenten sind sehr dünn (sub-nm - Bereich) und deren Elektronendichten sind identisch. Dies führt dazu, dass diese Grenzfläche nicht vom Röntgenstrahl erfasst werden kann. Jede Schicht aus Metallhydroxid bildet quasi als Festkörper das nächste Substrat für die darauf abzuschneidende Schicht aus flüssigem Metall. Den geringsten Anteil liefert die, sich durch Alterungsprozesse ausbildende Deckschicht an der Luftgrenzfläche mit der Dicke  $d_{top}$ . Eine Erklärung für die abweichende Elektronendichte der Deckschicht liefert folgender Prozess, bei dem durch Entwässerung von Metallhydroxid ein Metalloxid mit abweichender Elektronendichte entsteht:



Die Elektronendichteprofile in Abbildung 15c spiegeln den vertikalen Heterostrukturcharakter der Multischichten wieder. Es wechseln sich mit steigendem  $Q_z$  – Wert hohe und niedrige Elektronendichten ab. Die Rauigkeit verschmiert den Kontrast zwischen dem Gallium und dem Galliumhydroxid. Während der 2 – 4L noch eine sinuskurvenähnliche Form der Elektronendichteprofile darstellt, gleichen die höheren Schichtzahlen immer mehr einem klassischen Boxplot (Kastenprofil). Dies entspricht einer Verringerung der Film-Luft-Rauigkeit mit zunehmender Schichtzahl. Die so gewonnenen Elektronendichten lassen sich eher einem Hydroxid als einem Oxid des entsprechenden Metalls zuordnen. Für die Fitprozedur ist die berechnete Elektronendichte der metallischen Komponente gesetzt, hier für Gallium ( $\rho_{el}(Ga) = 1,581 \text{ \AA}^{-3}$ ) als Ausgangsstoff für die gefertigten Schichtsysteme. Neben Gallium lassen sich für das ein- bzw. dreiwertige Galliumoxid die Elektronendichte der jeweiligen Verbindung  $\rho_{el}^{verb}$  mit der Formel:

$$\text{Formel 43} \quad \rho_{el}^{verb} = (n_1 \cdot OZ \text{ Element1} + n_2 \cdot OZ \text{ Element2} + n_3 \cdot OZ \text{ Element3}) \cdot \frac{N_A}{\frac{m_m(\text{Verbindung})}{\rho(\text{Verbindung})}}$$

Mit: OZ = Ordnungszahl,  $n_i$  = Anzahl des Elements in Verbindung,  $m_m$  = Molmasse,  $\rho$  = Dichte,  $N_A$  = Avogadrokonstante ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

folgende Werte berechnen:

$$\rho_{el}(Ga_2O) = 1,294 \text{ \AA}^{-3} \text{ und } \rho_{el}(Ga_2O_3) = 1,779 \text{ \AA}^{-3}.$$

Berechnungen für Galliumhydroxid hingegen liegen bei:

$$\rho_{el}(Ga(OH)_3) = 1,111 \text{ \AA}^{-3}.$$

Die Ergebnisse der Fitprozeduren verweisen auf Strukturen eines metallischen Galliumkerns Ga im nm-Bereich umhüllt von einer wesentlich dünneren Schicht aus Hydroxid im sub-nm-Bereich, dessen verwendeter Zahlenwert für  $Ga(OH)_3$  das Best-Fit-Modell ergibt. Im Fall von Gallium ist es nicht möglich den Elektronendichtewert für die elektronenärmere Schicht ( $MO_xH_y$ ) direkt abzuleiten, da diese Hydroxidschichten bei Präparationen mit reinem Gallium zu dünn ausfallen. Da nun eine konkrete Festlegung der Stöchiometrie des Anteils an  $MO_xH_y$  schwierig ist, wurde die Konvention getroffen, diese Komponente des 2D-VHML als  $GaO_xH_y$  zu bezeichnen. Die Wiederholeinheiten  $d_{rep}$  weisen hierbei eine Dicke von  $d_{rep} = 2,88 \pm 0,2 \text{ nm}$  auf und setzen sich zusammen aus metallischem  $d_{Ga} = 2,18 \pm 0,22 \text{ nm}$  und hydroxidischem  $d_{GaO_xH_y} = 0,7 \pm 0,28 \text{ nm}$  Anteil als Fitparameter. Die Rauigkeiten, welche mit zunehmenden N kleiner werden, liegen bei Schichten  $N \geq 5$  an der Luft-Grenzfläche im Bereich  $\sigma_R = 0,3 \text{ nm}$ . Die verwendeten Glassubstrate zeigen auf Flächen von  $\mu m^2$  -  $mm^2$  hingegen eine mittlere Substrat-Luft-Rauigkeit von  $\sigma_R = 0,90 - 1,1 \text{ nm}$ . Dieser ermittelte Wert von  $\sigma_R$  gilt für alle, für diese Arbeit verwendeten, KaNa-Glassubstrate auf Flächen von  $\mu m^2$  -  $mm^2$ . Die Kompensation der relativ hohen Substratrauigkeit ist der hohen Oberflächenspannung von flüssigem Gallium geschuldet. Im Vakuum (ohne Oxidhaut an der Luftgrenzfläche) erreicht Gallium den Wert von  $\sigma_R = 0,03 \text{ nm}$  [Regan]. Die Verringerung der Film-Luft-Rauigkeit funktioniert mit zunehmenden N umso effizienter, da mit den Beschichtungsschritten auch die Summe des metallischen Anteils innerhalb der Multischichten steigt. Wie in der Modellvorstellung in Abbildung 15b zu erkennen ist, wird jedes Multischichtsystem mit einer Deckschicht abgeschlossen, die sich im Laufe der Alterung an der Luftgrenzfläche ausbildet. Diese Deckschicht verfügt über eine Elektronendichte  $\rho_{el}$  zwischen den Werten von Gallium  $\rho_{el}(Ga)$  und einwertigem Galliumoxid  $\rho_{el}(Ga_2O)$ . Die chemische Zusammensetzung dieser Deckschicht ist nicht bekannt. Die Gesamtdicke  $d$  eines 2D-VHML ergibt sich mit der Dicke der Deckschicht  $d_{top}$  zu:

*Formel 44*  $d = N \cdot d_{rep} + d_{top}$

Der, in der Interpretation der Röntgenreflexion nachgewiesene Metallhydroxidanteil, hier Galliumhydroxid  $GaO_xH_y$ , lies auf den Einfluss der Luftfeuchtigkeit, d.h. auf  $H_2O$ -Moleküle in der Raumluft während der Schichtabscheidung und während des anschließenden

Alterungsprozesses der ultradünnen Galliumfilme schließen. Die Galliumfilme wurden sodann in Atmosphären unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit gelagert. Um die Entwicklung der Schichtalterung vergleichen zu können wurden einige Filme in Normalatmosphäre ( $H = 40 - 60 \% \text{ r.h.}$ ) und andere in stark erhöhter Luftfeuchtigkeit mit  $H = 90 \% \text{ r.h.}$  gelagert und mittels Klimmakammer (gleiche Bedingungen, wie bei der Lagerung der Filme) am Röntgenreflexionsgerät gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt die folgende Abbildung 17.

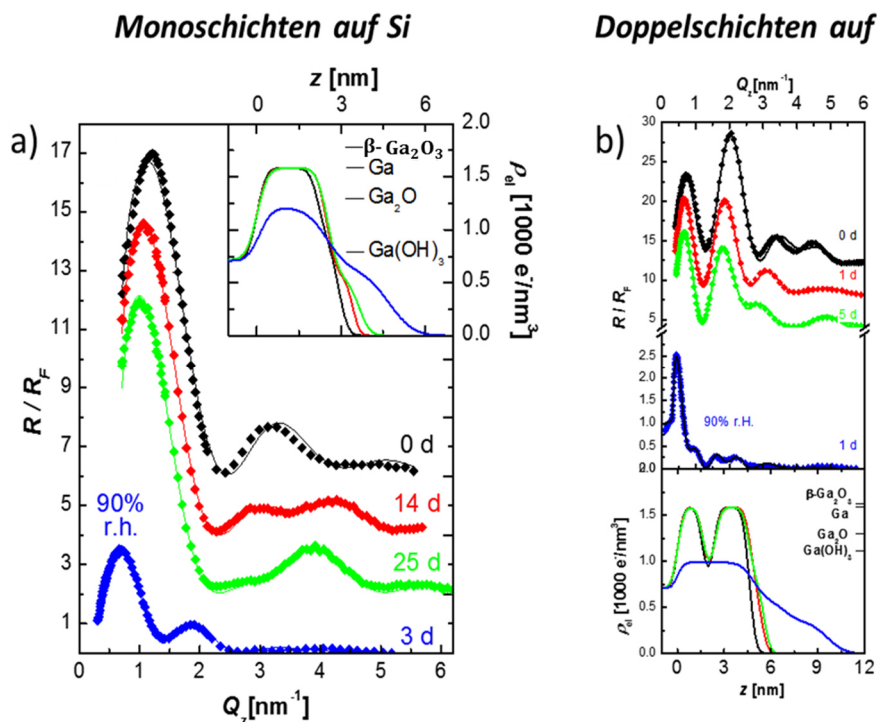


Abbildung 17: Röntgenreflexionsmessungen (Datenpunkte = Symbole, Fit = Linien) an zwei Schichten aus Gallium in Abhängigkeit der Zeit (Fresnel-normiert und vertikal verschoben). a) Untersuchung an zwei Monoschichten auf Silicium. Eine Monoschicht ist in Normalatmosphäre ( $H = 40-60 \% \text{ r.h.}$ ) über 25 Tage gealtert (schwarz, rot, grüne Kurven). Die andere Monoschicht wurde drei Tage nach der Präparation in 90% Luftfeuchtigkeit gelagert und dann gemessen (blaue Kurve). b) Untersuchung an zwei Doppelschichten auf Silicium. Eine Doppelschicht ist in Normalatmosphäre ( $H = 40-60 \% \text{ r.h.}$ ) über 5 Tage gealtert (schwarz, rot, grüne Kurven). Die andere Doppelschicht wurde einen Tage nach der Präparation in 90% Luftfeuchtigkeit gelagert und dann gemessen (blaue Kurve). a) und b) Die Elektronendichteprofile in entsprechenden Farben. Es sind die berechneten Elektronendichten von  $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}$  und  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  bei den Elektronendichteprofilen eingezeichnet. [Runde1]

Es wurden für die Abbildung 17 lineare Ordinaten gewählt, um die kleinen Änderungen der Kiessig-Fringes deutlicher darzustellen. Für dieses Experiment wurden die Galliumfilme auf Siliziumwafer abgeschieden. Silizium Si bietet gegenüber KaNa-Glassubstraten den Vorteil einer viel geringeren Substratrauigkeit von ca. 0,3 nm gegenüber 0,9 - 1,1 nm. Die

Röntgenreflexionskurven bzw. Elektronendichteprofile (Abbildung 17) zeigen durch Alterung innerhalb der Normalatmosphäre eine Verschiebung der Oszillationen nach links zu größeren Frequenzen und damit eine Zunahme der Gesamtdicke. In Abbildung 17a über 25 Tage von 3 nm auf 4,25 nm für eine Monoschicht und in Abbildung 17b über 5 Tage von 5,5 nm auf 6 nm für eine Doppelschicht. Die in 90% Luftfeuchtigkeit gelagerten Filme (blaue Kurven in Abbildung 17a,b) zeigen nach drei Tagen (Monoschicht, 1L) und bereits nach einem Tag (Doppelschicht, 2L) eine Verdopplung der Gesamtdicke auf 6 nm (1L) und 12 nm (2L). Des Weiteren ist für die Monoschicht (Abbildung 17a) sowie für die Doppelschicht (Abbildung 17b) ein starker Verlust an Strukturen bzw. an Kontrasten in den Elektronendichten zu verzeichnen, wenn die Luftfeuchtigkeit der Umgebung 90 % r.h. ist. Diese Filme sind somit bis zum Substrat durch (hydr)oxidiert. Die Galliumatome im metallischen Schichtteil werden durch vermehrte Einlagerung von  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{OH}^-$  Atomen aus der Atmosphäre zur Bildung von  $\text{Ga}(\text{O}_x\text{H}_y)$  aufgebraucht. Der metallische Querschnitt im 2D-VHML verringert sich. Mit Erhöhung der Luftfeuchtigkeit kann der Effekt des Hydroxidwachstums auf und durch die ultradünnen Filme beschleunigt und auch verstärkt werden.

### Röntgendiffraktion (XRD)

Die Röntgendiffraktion bzw. Röntgenbeugung (XRD) kann Aufschluss über den kristallographischen Zustand, die chemische Zusammensetzung und die Stöchiometrie gegebenenfalls vorhandener Legierungen der produzierten 2D\_VHML geben. Allerdings wurden keine kristallinen Phasen für Mehrfachschichten gefertigt aus reinem Gallium, in Abbildung 18 bspw. für eine 7fach-Multischicht (7L), beobachtet. Diese Filme sind somit amorph oder röntgenamorph.

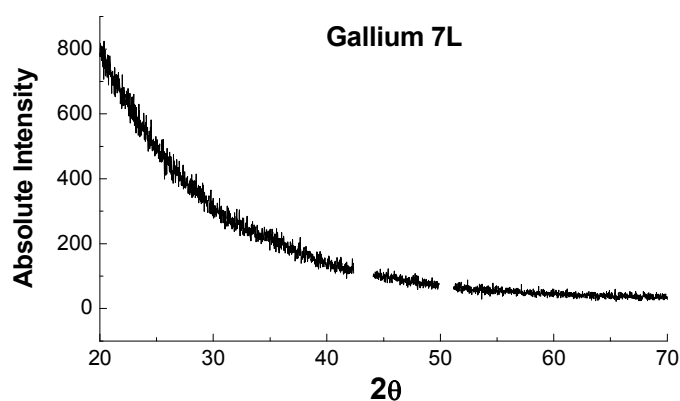


Abbildung 18: Röntgenbeugungsbild einer Siebenfachschicht (Anzahl Schichten ist eingezeichnet: 7L), gefertigt aus Ga. Es sind keine Bragg-Peaks erkennbar.

Die Lücken bei etwa  $43^\circ$  und  $51^\circ$  sind den entfernten Cu-Peaks des Kupferbands an den Filmen geschuldet. Da alle Messungen an den gleichen Filmen durchgeführt wurden, sind aufgrund der Konnektierung zur Leitfähigkeitsmessung mittels Kupferband (siehe Abbildung 12) intensive Cu-Peaks im Beugungsbild zu verzeichnen. Diese überlagerten keine Peaks des untersuchten Filmmaterials, dominierten jedoch das Beugungsbild und wurden daher aus Gründen der Übersichtlichkeit aus den Beugungsbildern entfernt.

Das insgesamt strukturlose Beugungsbild in Abbildung 18 spricht für ein rein amorphes bzw. röntgenamorphes Filmmaterial. Es ist bei den 2D-VHML aus Gallium wahrscheinlich, dass ein metallisches Glas oder eine unterkühlte Schmelze aus ultradünnen Metallkomponenten zwischen den Metallhydroxidschichten besteht.

Die Struktur der Metallhydroxidschichten konnte mittels Röntgendiffraktion nicht untersucht werden. Das kann bedeuten, dass die ultradünnen Schichten aus Metallhydroxid ebenfalls amorph sind oder dass sie sich aufgrund ihres zu geringen Querschnitts mit der Röntgendiffraktion nicht nachweisen lassen. Die Metallhydroxidschichten an der Luftgrenzfläche liegen als Festkörper vor, wie u.a. in Untersuchungen mit optischer Mikroskopie gezeigt wurde (siehe auch Anhang A1). Aufgrund ihrer Festkörpereigenschaften dienen sie als Substrat für Beschichtungen durch flüssiges Metall innerhalb eines Multischichtsystems.

Das Volumen der Metallhydroxidschicht als Festkörper, zwischen den Metallschichten eines Multischichtsystems, ist wahrscheinlich für die Methode der Röntgendiffraktion zu gering, um deren Struktur amorph oder kristallin eindeutig zu charakterisieren.

Diese Erkenntnis zur Ermittlung der Struktur der Metallhydroxidschichten mittels Röntgendiffraktion trifft auf alle, in dieser Arbeit vorgestellten Filme zu.

#### Elektrische Leitfähigkeitsmessung (DC)

Zur Ermittlung der elektrischen Eigenschaften wurden Zeitreihen des Flächenwiderstands  $R_s$  aufgenommen und daraus berechnete Zeitreihen des spezifischen Widerstands  $\rho$  erzeugt. Für die Berechnung von  $\rho$  wurden die ermittelten Gesamtschichtdicken  $d$  aus den XRR Messungen genutzt. Über Zeiträume von mehreren Wochen konnte somit die Langzeitstabilität der produzierten 2D-VHML dokumentiert und deren elektrische Eigenschaften bei einer Luftfeuchtigkeit von  $H = 40 - 60\%$  r.h. analysiert werden, wie die folgende Abbildung 19 zeigt.



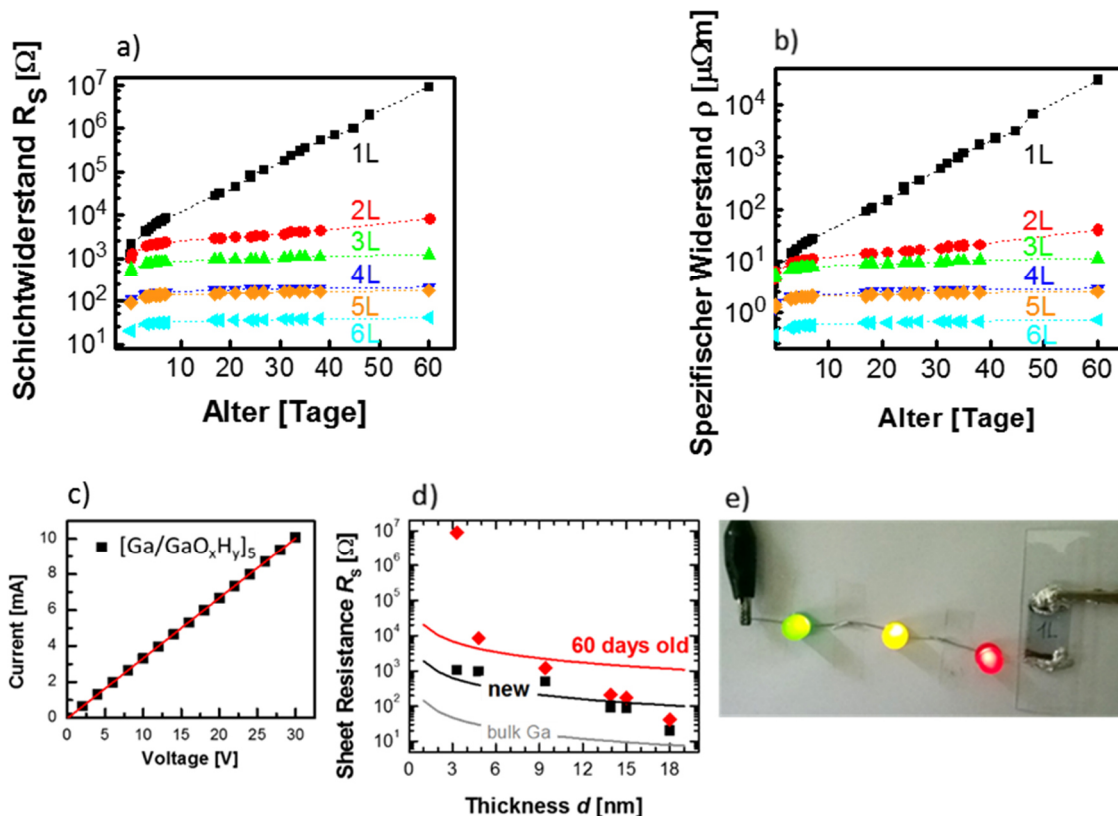


Abbildung 19: a) Zeitabhängiger Flächenwiderstand von Ga-Multischichten mit  $N = 1 - 6$  (1L – 6L). b) Aus den Daten in a) berechneter zeitabhängiger spezifischer Widerstand von Ga-Multischichten mit  $N = 1 - 6$  (1L – 6L). c) Überprüfung des Ohm'schen Gesetzes an einem 5L im Intervall von  $U = 0-30$  V. d) Flächenwiderstand in Abhängigkeit der Schichtdicke von frisch präparierten Schichten (schwarze Punkte) und um 60 Tage gealterte Schichten (rote Punkte). Die Linien sind Fitkurven der kleinsten Fehlerquadrate, wobei die graue Kurve eine Modellkurve für die Annahme eines theoretischen  $\rho$  von  $0,141 \mu\Omega\text{m}$  für Volumenmaterial ist. e) Demonstration der el. Leitfähigkeit durch drei Dioden die mit einer Monoschicht 1L aus Gallium in Reihe geschaltet sind. Die Leistungsaufnahme der gesamten Schaltung liegt bei  $15,5 \text{ mW}$ , wobei  $12 \text{ mW}$  für die Dioden notwendig sind und  $3,5 \text{ mW}$  an der Monoschicht abfallen. Bemerkenswert ist die Transparenz der Monoschicht, dass darunter auf Papier geschriebene Symbol „1L“ ist deutlich zu erkennen. [Runde1]

Die in Abbildung 19 dargestellten Langzeitmessungen zeigen, dass der Flächenwiderstand mit der Zeit zunimmt. Während die Monoschicht ( $N = 1$ ) eine kontinuierliche Zunahme von  $R_s$  aufweist, welche innerhalb von zwei Monaten um 3 bis 4 Größenordnungen zunehmen kann, weisen Filme mit  $N > 2$  Schichten typischerweise nur eine geringe Zunahme innerhalb der ersten 5 Tage um den Faktor 2 auf. Dem folgt eine Sättigung von  $R_s$  auf diesem Niveau während der gesamten Beobachtungszeit von ca. zwei Monaten. Der Anstieg von  $R_s$  kann auf die kontinuierliche Hydroxidation von metallischem Ga zurückgeführt werden. Die stärkste Hydroxidation tritt in der obersten Schicht auf, da diese für Moleküle wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{OH}^-$  an der Luftgrenzfläche am einfachsten zugänglich ist. Die Stromleitung in den Multischichten ist

viel weniger betroffen, da die unteren metallischen Schichten, durch die oberste Schicht, welche mit der Zeit passivierend wirkt, geschützt sind. Interessanterweise folgt die  $U - I$  - Relation dem Ohm'schen Gesetz für jeden einzelnen Film (in Abbildung 19c bspw. für einen  $N = 5$ ) aber die Abnahme des Flächenwiderstands mit zunehmender Anzahl abgeschiedener Schichten  $N$  ist viel stärker als vom Ohm'schen Gesetz erwartet (Vergleich von Messpunkten und Modellkurven in Abbildung 19d für frisch hergestellte Schichten (schwarz) und gealterte Schichten (rot)). D.h. ein frisch hergestellter (schwarze Datenpunkte) 2D-VHML mit  $N = 6$  zeigt einen Wert  $R_s = 20 \Omega$ . Das ist zwei Größenordnungen kleiner als der gemessene Wert für eine frische Monoschicht  $N = 1$  mit  $R_s = 2100 \Omega$  und liegt weit unterhalb der Fitkurve (schwarz) für frisch hergestellte Schichten. Dem Ohm'schen Gesetz folgend sollte der Widerstand (aufgrund der 6-fachen Menge des kumulierten Ga) nur um den Faktor sechs abnehmen dürfen, d.h. rein rechnerisch sollte der  $R_s$  von  $N = 6$  ca.  $350 \Omega$  betragen. Diese Abweichung zeigt sich auch bei der Berechnung des spezifischen Widerstands  $\rho$ . Bei sehr dünnen Filmen mit einer Dicke  $d$  pro Schicht  $N$ , welche die mittlere freie Weglänge von Leitungselektronen ( $\lambda = 1 - 3 \text{ nm}$ ) in Abhängigkeit der Elektronenenergie tangiert, ist zu erwarten, dass der spezifische Widerstand größer als der des Ga im Volumen ( $\rho = 0,141 \mu\Omega\text{m}$ ) ist. Jedoch kann mit zunehmender Anzahl Schichten  $N$  eine Annäherung an den Wert  $\rho$  des Volumenmaterials eingestellt werden. Dies lässt Raum für die These, dass Tunneleffekte zwischen den einzelnen metallischen Teilen eines Multischichtsystems möglich sein könnten und die Barrieren aus Hydroxidschichten somit überbrückt werden. Der spezifische Widerstand der Schicht mit  $N = 6$  ist unmittelbar nach der Herstellung bei  $\rho = 0,25 - 0,3 \mu\Omega\text{m}$ , nach etwa zwei Monaten aber immer noch bei  $\rho < 0,9 \mu\Omega\text{m}$ . Der spezifische elektrische Widerstand von (bspw. gesputterten) ultradünnen Filmen im Dickenbereich von wenigen bis einigen zehn Nanometern ist ebenfalls höher als der Wert im Volumen des gleichen Materials. Dies lässt sich mit der Fuchs-Sondheimer-Theorie der diffusen Streuung von Leitungselektronen an den Filmgrenzflächen erklären [Bilodeau / Zhang2]. Es ist davon auszugehen, dass die Ga-Schichten bei Raumtemperatur abgekühlt sind und sich verfestigt haben, womit die Theorien angewendet werden können, die ultradünne Metallfilme beschreiben. Im Fall von (röntgen)amorphen 2D-VHML aus Gallium kann sich auf die diffuse Streuung der Leitungselektronen an Filmgrenzflächen bezogen werden. Des Weiteren lässt sich dadurch ein direkter Vergleich mit, in der Elektronikindustrie, etablierten Dünnschichten aus ITO (Indium-Tin-Oxide) anstellen. Solche ITO-Dünnschichten besitzen bei mehreren  $\mu\text{m}$  Dicke einen spezifischen Widerstand von  $\rho = 1,65 \mu\Omega\text{m}$ . Die Abbildung 19e zeigt

die Nutzung einer etwa 3,5 cm<sup>2</sup> großen Fläche beschichtet mit einer Monoschicht Gallium als Vorwiderstand für den Betrieb von drei Dioden. Die elektrische Leitfähigkeit ist bei gegebener Transparenz hierfür ausreichend.

#### 4.2.2 Diskussion zum Metallischen Glas

Fasst man nun die gewonnenen Erkenntnisse aus den Messungen elektrische Leitfähigkeit, XRR und insbesondere der XRD – Methoden zusammen, ergeben sich Indizien für die Annahme ein Metallisches Glas mit der Beschichtungsmethode iFCaFW unter Verwendung von Gallium erzeugt zu haben. Darüber hinaus wäre dies das erste Mal überhaupt für ein Reinelement wie Gallium dokumentiert.

Eine Begründung für die Entstehung Metallischen Glases aus Gallium liefert der äußerst geringe Querschnitt der Metallkomponente in den produzierten 2D-VHML. Dieser ist so gering, dass Atome, die beim Abkühlungs- bzw. Kristallisationsprozess auf adäquate Gitterplätze migrieren wollen, durch Stöße mit den Grenzflächen und dadurch vermehrt auch untereinander stoßend an Geschwindigkeit verlieren und statistisch verteilt unterkühlen. Dem zuträglich ist die Tatsache, dass flüssiges Gallium aus Ga-Dimeren besteht. Diese zweiatomigen Strukturen sind durch ein gemeinsames Elektronenpaar gebunden und verfügen damit über ungleichgroße Molekülradien gegenüber den Radien einzelner Atome. Dies hat eine Dichteanomalie, ähnlich dem Wasser, zur Folge. Die Tatsache, größere Moleküle im flüssigen Zustand zu bilden, führt zu einer Entschleunigung der Beweglichkeit innerhalb des Teilchenensembles in der flüssigen Phase. Die Erstarrung ist gegenüber den meisten anderen Metallen aus Gründen der genannten Molekülbindung eher schwierig und erfolgt in einer atypischen Kristallstruktur unter den Metallen. Gallium im Volumen kristallisiert unter Normalbedingungen in einer orthorhombischen Struktur als  $\alpha - Ga$  [Sharma], welche ebenfalls über Bindungen aus Ga-Dimeren verfügt. Die Kristallisation in orthorhombischer Struktur einer makroskopischen (dicken) Metallschicht Gallium auf Kalk-Natron-Glas konnte auch hier mittels Mikroskop bestätigt werden (siehe Anhang A5). Erkennbar ist in weiteren Aufnahmen auch die Unterkühlung der Schmelze mit orthorhombischen Kristallisationsansatz innerhalb eines erstarrten Tropfens aus Gallium (siehe Anhang A5).

Konventionelle Fertigungen Metallischer Gläser sind technologisch anspruchsvoll, außerdem gelang es bisher nicht Metallisches Glas aus einem Reinmaterial, wie Cu, Ag oder In herzustellen [Kovalenko], da hierfür extreme Abkühlraten notwendig wären. Der limitierende

Faktor ist hierbei die spezifische Wärmekapazität flüssiger Medien. Je größer das Volumen, desto größer muss die Abkühlrate sein, mit der dem Material Wärme entzogen wird. Herkömmliche Verfahren wie Schmelzschleudern stoßen bei der Herstellung 50 µm dicker Schichten [Kovalenko] aus binären Legierungen bei kritischen Abkühlraten bis zu  $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  [Russew] an die Grenzen der Machbarkeit. Erst die Entwicklung komplexer ternärer und quartärer Legierungen aus Kombinationen von Übergangsmetallen und Seltenen Erden brachte geringere Abkühlraten von immer noch  $1\text{-}100 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  [Russew] mit sich. Die offensichtlich notwendige Steigerung der Komplexität zur Überführung des Materials in den amorphen Zustand deutet auf die Abhängigkeit der atomaren Struktur sowie der Stärke der interatomaren Bindung bei amorphen Zuständen der Metalle hin [Zolotuchin].

Da nun bei den großflächigen 2D-VHML das Volumen verschwindend gering gegenüber der Oberfläche ist, sind die Abkühlungsraten bei den hier vorgestellten Filmen drastisch.

Es ist vorstellbar, dass durch die signifikante Reduktion der Schichtdicke der Metallkomponenten in 2D-VHML (im einstelligen nm-Bereich), das Volumen-Fläche-Verhältnis massiv verschoben ist und die spezifische Wärmekapazität keine dominante Rolle mehr einnehmen kann. Dadurch wird innerhalb der Strukturen eines 2D-VHML die Kristallisation unterbunden, womit auch aus einem Reinelement bestehen aus interatomar gebundenen Dimeren (Gallium) ein Metallisches Glas unter Normalbedingungen produziert werden kann.

#### 4.2.3 Schlussfolgerung

Es wurde gezeigt, dass nm-dicke Heterostrukturen, die aus metallischem Ga (2,2 nm dick) und GaOxHy (Sub-nm-Dicke:  $d < 1 \text{ nm}$ ) bestehen, manuell durch induziertes Aufbrechen nach erzwungener Benetzung von Ga-Filmen hergestellt werden können. Multischichten können einfach durch Wiederholung dieses Verfahrens - iterativ - gebildet werden. Dies ist ein neuer Weg, um elektrisch leitfähige, lateral homogene und nm-dünne Filme aus Metall herzustellen. Das umweltfreundliche Verfahren wird durch die sehr niedrige Schmelztemperatur von Ga, die Festigkeit, mit der die (Hydr)oxidhaut von Ga an vielen verschiedenen Substraten haftet, sowie der Geschwindigkeit, mit der sich neue (Hydr)oxidschichten zwischen Substrat und Tröpfchen bzw. an der Gallium-Luft-Grenzfläche bilden, ermöglicht.

Die optische Absorption nimmt mit Zunahme der Schichten linear zu. Die Mono- bzw. Doppelschichten hydroxieren stark und verringern die optische Absorption bei kleineren

Wellenlängen, d.h. der Anteil an Metall in diesen Schichten schwindet mit der Zeit. Multischichten mit Schichten  $N > 2$  zeigen hingegen metalltypische Absorptionskurven über Messzeiträume von über 70 Tagen.

Die hohe Oberflächenspannung von Ga bewirkt eine Minderung der Substrat-Luft-Rauigkeit innerhalb von Multischichten mit zunehmender Schichtzahl und ausreichend kumuliertem metallischem Anteil. Für Multischichten aus Gallium wird ab Schichtzahlen  $N > 5$  die anfänglich höhere Substratrauigkeit auf die intrinsische Rauigkeit von Galliumoberflächen reduziert. Innerhalb des Schichtaufbaus bilden sich periodische Wiederholeinheiten, bestehend aus einem metallischen Galliumkern umhüllt von Galliumhydroxid, aus.

Die Multischichten aus Gallium sind amorph oder röntgenamorph. Hier liegt die Vermutung nahe, aus dem Reinelement Gallium Schichten metallischen Glases hergestellt zu haben.

Der Flächenwiderstand bzw. der spezifische Widerstand sinkt allgemein pro Beschichtungsschritt. Die Monoschicht wird komplett hydroxiert und die Doppelschicht wird ebenfalls durch (Wasser-) Moleküle der umgebenden Atmosphäre angegriffen. Bei dickeren Multischichten - ab der Dreifachschicht aufwärts – verbleiben die zuerst abgeschiedenen Schichten im angegebenen Messzeitraum (über 60 Tage) in stabilem Zustand. Sie erfahren keinen Verlust mehr an elektrischer Leitfähigkeit nach dem 2 – 3 Tag der Messung, die elektrische Leitfähigkeit stagniert im angegebenen Messzeitraum.

Die Einlagerung von Atomen aus der Raumluft führt zu einer diffusionsbegrenzten, einer passivierenden Schutzschicht durch die oberste Schicht (obersten zwei Schichten) an der Luft-Grenzfläche. Die darunter befindlichen, an der Substratseite liegenden Metallschichten aus Gallium werden geschützt und erhalten weitestgehend ihre elektrische Leitfähigkeit.

Die makroskopische elektrische Leitfähigkeit der Multischichten nimmt mit zunehmender Anzahl abgeschiedener Schichten zu und nähert sich nach sechs Abscheidungszyklen ( $N = 6$  mit zeitabhängiger elektrischer Leitfähigkeit  $\sigma = 4 - 1.1 \text{ MSm}^{-1}$ , siehe Abbildung 19b) dem Wert von Gallium als Volumenmaterial ( $\sigma = 7,1 \text{ MSm}^{-1}$ ) an. Dies zeigt, dass funktionelle Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit (siehe Abbildung 19) sowie die optische Absorption (siehe Abbildung 14) der Multischichten, mittels der gewählten Anzahl von Abscheidungszyklen, eingestellt werden können.

#### 4.2.4 Binäre Zusammensetzung: Gallium-Indium (GaIn(1:1))

Die Erweiterung des Elements Indium für die Präparation von 2D-VHML mit der in dieser Arbeit beschriebenen Methode hatte zum Ziel, die Anwendbarkeit der Methode selbst auf andere Elemente / Legierungen weiter zu entwickeln. Indium ist chemisch sowie in den physikalischen Eigenschaften dem Gallium sehr ähnlich, womit dieses Element prädestiniert schien, um Versuche daran durchzuführen. Reines Indium hat sich aber nach der, für Gallium etablierten Methodik, Multischichten mit  $N > 2$  und  $A > 1 \text{ cm}^2$  zu präparieren, als unbrauchbar herausgestellt. Reines geschmolzenes Indium bildet auf der flüssigen Oberfläche eine duktile, fast breiige Anreicherungsschicht an der Luftgrenzfläche und kann somit nicht als Substrat für die darüber zu präparierende Multischicht dienen. Somit lag es nahe das bereits erprobte Gallium in Kombination mit Indium zu bringen. Eine ausgewogene Gewichtung der zwei Elemente Ga:In im Massenverhältnis von 1:1 führte zu folgenden Ergebnissen.

##### UV/Vis/NIR – Spektroskopie

Die folgende Abbildung 20 zeigt die Absorptionsspektren der Schichtsysteme aus  $N = 1 - 4$  Schichten für GaIn(1:1) auf Kalk-Natron-Glassubstraten (KaNa). Die Messungen wurden an Filmen vorgenommen, deren Alter (Zeitraum nach der Produktion) für alle bei ca. 70 Tagen lag.

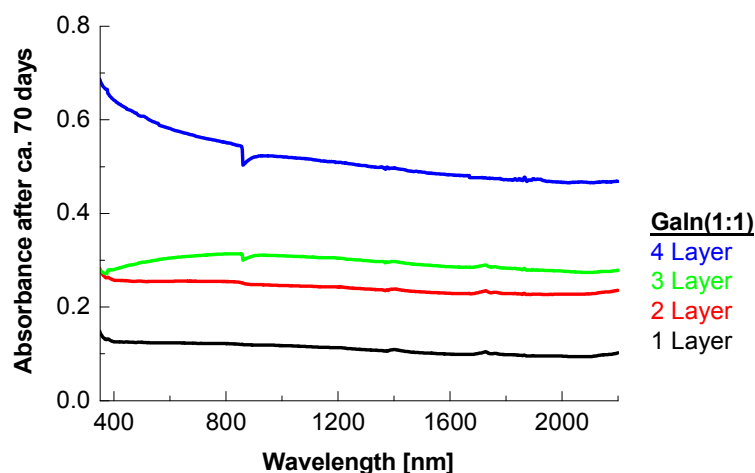


Abbildung 20: Absorptionsspektrum von 2D-VHML aus GaIn(1:1) auf KaNa-Glas für 70 Tage gealterte Schichtsysteme aus  $N = 1 - 4$  Schichten (1L – 4L).

Die Absorptionsspektren im Bereich 350 – 2200 nm zeigen nicht strukturierte Kurven. Die Absorption steigt mit Anzahl der Schichten. Es ist auch bei der binären Verbindung GaIn(1:1)

festzustellen, dass eine Zunahme der Absorption mit Zunahme der Beschichtungsschritte einhergeht (Details hierzu sowie messtechnische Details siehe Kapitel 4.2.1: UV/Vis/NIR – Spektroskopie an Schichtsystemen aus Gallium). Die Transparenz eines  $N = 1$  liegt bei über 85% der Gesamteinstrahlung. Die Transparenz eines  $N = 4$  liegt noch bei etwa 50% der Gesamteinstrahlung. Am Absorptionsspektrum der unteren Schichtzahlen, dem Ein- bzw. Zwei-Schichtsystem, ist zu erkennen, dass diese nahezu vollständig hydroxieren, was zu einer sichtbaren Abnahme des metallischen Anteils im Schichtsystem führt. Die Absorptionsspektren des Ein- bzw. Zwei-Schichtsystems gleichen ansatzweise transparenten Oxiden. Dem entgegenstehen die Systeme höherer Schichtzahlen mit  $N \geq 3$ , diese absorbieren stärker und zeigen typische Absorptionskurven für dünne Metallschichten mit abnehmender Absorption bei kleineren Wellenlängen unterhalb ca. 600 nm. Eine Ausnahme bildet hier die Schicht  $N = 4$ , diese scheint untypischerweise über geringere Metallkomponenten zu verfügen. Insgesamt sind die Absorptionsspektren für die Verbindung  $\text{GaIn}(1:1)$  für die Schichten  $N = 1 - 4$  vergleichbar mit den entsprechenden Absorptionsspektren der Schichten  $N = 1 - 4$  aus Gallium.

#### Röntgenreflexion (XRR)

Die aus den Röntgenreflexionskurven gewonnenen Elektronendichteprofile  $\rho_{el}$  geben Aufschluss über interne Rauigkeiten  $\sigma_R$  der Grenzflächen sowie Hinweise zur chemischen Struktur des 2D-VHML. Die Abbildung 21 zeigt die untersuchten  $\text{GaIn}(1:1)$  Multischichten 1L bis 4L.

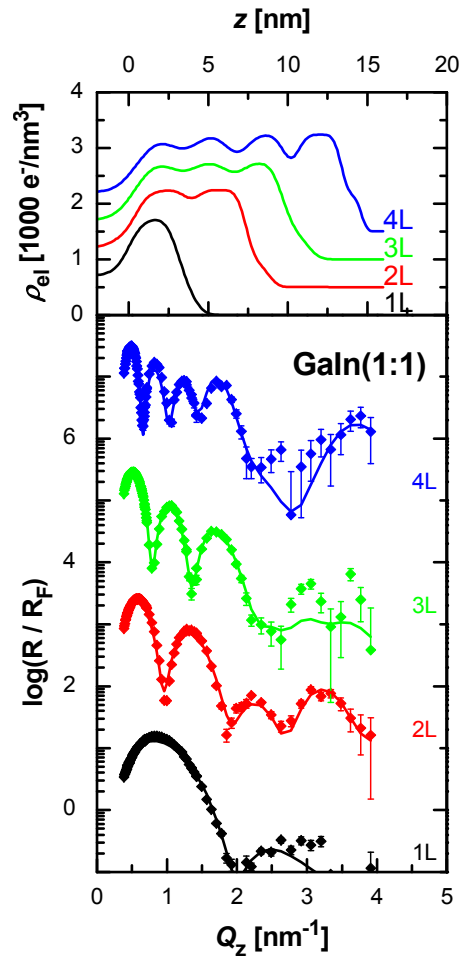


Abbildung 21: Röntgenreflexionsmessungen an GaIn(1:1).

Das Alter der Filme liegt zwischen 1 und 3 Tagen.

Unten: Gemessene Röntgenreflexionskurven (Fresnel-normiert und vertikal verschoben) von 2D-VHML aus GaIn(1:1). Dargestellt sind die Schichtsysteme aus  $N = 1 - 4$  Schichten (wie eingezeichnet 1L – 4L). Die Symbole zeigen Datenpunkte und geschlossene Linien zeigen Fitkurven. Oben: Aus den Röntgenreflexionskurven gewonnene Elektronendichteprofile.

In den Fresnel-normierten Röntgenreflexionskurven (Abbildung 21 unten) sind ebenfalls harmonische Oszillationen (Kiessig-Fringes) zu sehen, aus deren Frequenz sich mit  $d = \frac{2\pi}{\Delta Q_z}$  die Gesamtdicke des 2D-VHML ergibt. Die Erzeugung von Maximas (Bragg-Peaks) in den Röntgenreflexionskurven, insbesondere bei größeren  $N$  zu erkennen, weist auf eine Überstruktur bzw. auf ein sich wiederholendes vertikales Muster hin. Dies ist bei GaIn(1:1) nur für den 4L zu verzeichnen. Die Elektronendichteprofile in Abbildung 21 oben spiegeln den vertikalen Heterostrukturcharakter der Multischichten wieder. Es wechseln sich mit steigendem  $Q_z$  – Wert hohe und niedrige Elektronendichten ab. Die Rauigkeit  $\sigma_R$  der internen Grenzflächen verbreitert den Übergang zwischen beiden Elektronendichten von Metall- und Hydroxidphase, beim GaIn(1:1) stärker als bei Ga. Bei dem hier vorgestellten System sind die



Grenzflächenrauigkeiten wesentlich höher als bspw. beim Gallium. Die so gewonnenen Elektronendichten lassen sich chemischen Verbindungen zuordnen. Berechnet wurde hierbei die Elektronendichte für die Legierung Gallium-Indium im Massenverhältnis von 1:1 mit dem Wert  $\rho_{el}(GaIn(1:1)) = 1,742 \text{ \AA}^{-3}$  als Ausgangsstoff für die gefertigten Schichtsysteme. Es wird hierbei von einer idealen Mischung der Metalle in der flüssigen Phase ausgegangen. Die Berechnung der Elektronendichte der metallischen Komponente wurde nach Formel 43 vorgenommen. Aus dem Fit ermittelte Elektronendichten für die elektronenärmere Komponente (Metallhydroxid) liegen bei  $\rho_{el}(MOxHy) = 1,03 \text{ \AA}^{-3}$ .

Die Ergebnisse der Fitprozeduren verweisen ebenfalls auf Strukturen eines metallischen Kerns M aus der entsprechenden Verbindung im nm-Bereich umhüllt von einer wesentlich dünneren Schicht aus Hydroxid im sub-nm-Bereich. Da aber eine konkrete Festlegung der Stöchiometrie schwierig ist, wurde die Konvention getroffen, diesen Teil des 2D-VHML als  $MOxHy$  zu bezeichnen. Die Wiederholeinheit weist bei  $GaIn(1:1)$  eine Dicke von  $d_{rep} = 3,42 \text{ nm}$  auf, die sich zusammensetzen aus metallischen  $d_M = 2,92 \text{ nm}$  und hydroxidischen  $d_{MOxHy} = 0,5 \text{ nm}$  Anteil. Die Film-Luft-Grenzflächenrauigkeiten, liegen bei der Schicht  $N = 3$  im Bereich  $\sigma_R = 0,57 \text{ nm}$ . Diese Rauigkeit ist zwar höher als die von, bspw. Gallium, aber noch geringer als die des verwendeten Glassubstrats ( $\sigma_R = 0,90 - 1,1 \text{ nm}$ ).

### Röntgendiffraktion (XRD)

Kristalline Phasen für Mehrfachsichten gefertigt aus der Verbindung  $GaIn(1:1)$  in Abbildung 22, bspw. für eine 1fach-Multischicht (1L), wurden nicht beobachtet. Diese Filme sind somit amorph oder röntgenamorph.

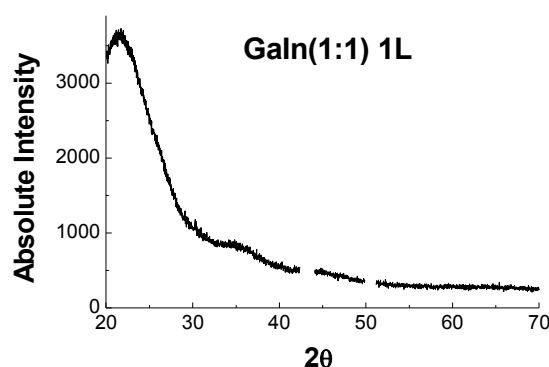


Abbildung 22: Röntgenbeugungsbild einer Monoschicht (Anzahl Schichten ist eingezeichnet: 1L), gefertigt aus  $GaIn(1:1)$ . Es sind keine Bragg-Peaks erkennbar.

Die Lücken bei etwa  $43^\circ$  und  $51^\circ$  entsprechen den Positionen von Cu-Peaks des Kupferbands. Es existieren keine Überlagerungen von Cu-Peaks und Peaks des Filmmaterials an diesen Positionen. Detaillierte Erklärungen hierzu siehe Röntgendiffraktion von Gallium (Kapitel 4.2.1).

Das insgesamt strukturlose Beugungsbild in Abbildung 22 spricht ebenfalls für ein rein amorphes bzw. röntgenamorphes Filmmaterial.

#### Elektrische Leitfähigkeitsmessung (DC)

Zur Ermittlung der elektrischen Eigenschaften wurden Zeitreihen des Flächenwiderstands  $R_s$  aufgenommen und daraus berechnete Zeitreihen des spezifischen Widerstands  $\rho$  erzeugt. Für die Berechnung von  $\rho$  wurden die ermittelten Gesamtschichtdicken  $d$  aus den XRR Messungen genutzt. Über Zeiträume von mehreren Wochen konnte die Langzeitstabilität der produzierten 2D-VHML aus GaIn(1:1) dokumentiert und deren elektrische Eigenschaften bei einer Luftfeuchtigkeit von  $H = 40 - 60\%$  r.h. analysiert werden, wie die folgende Abbildung 23 zeigt.

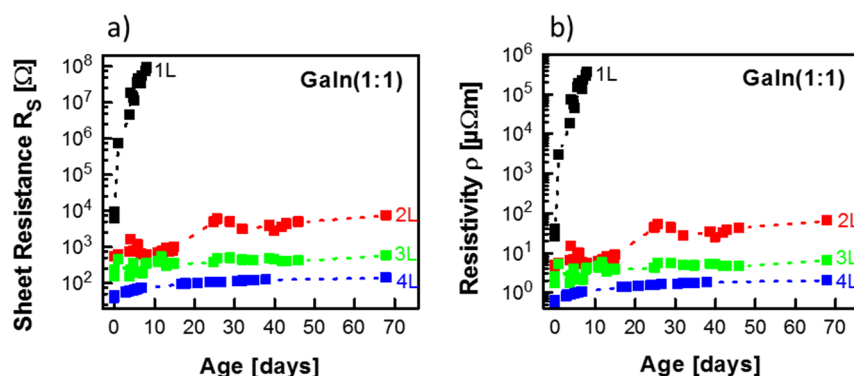


Abbildung 23: a) Zeitabhängiger Flächenwiderstand von GaIn(1:1)-Multischichten mit  $N = 1 - 4$  (1L – 4L).  
b) Aus den Daten in a) berechneter zeitabhängiger spezifischer Widerstand von GaIn(1:1)-Multischichten mit  $N = 1 - 4$  (1L – 4L).

Die in Abbildung 23a,b dargestellten Langzeitmessungen zeigen, dass auch hier der Flächenwiderstand und damit der spezifische Widerstand mit der Zeit zunimmt. Während die Monoschicht ( $N = 1$ ) eine kontinuierliche Zunahme von  $R_s$  aufweist, welche innerhalb von zwei Monaten um 4 Größenordnungen zunehmen kann, weisen Filme mit  $N > 2$  Schichten typischerweise nur eine geringe Zunahme, innerhalb der ersten 5 Tage um den Faktor 2, auf. Dem folgt eine Sättigung von  $R_s$  auf diesem Niveau während der gesamten Beobachtungszeit

von ca. zwei Monaten. Der Anstieg von  $R_s$  kann auch hier auf die kontinuierliche Hydroxidation des metallischen Anteils zurückgeführt werden. Die stärkste Hydroxidation tritt wie bei den Galliumfilmen in der obersten Schicht auf, da diese für Moleküle wie  $H_2O$  und  $O_2$  an der Luftgrenzfläche am einfachsten zugänglich ist. Die Multischichten sind viel weniger betroffen, da diese durch die oberste Schicht, welche mit der Zeit passivierend wirkt, geschützt sind. Was bei der Verbindung  $GaIn(1:1)$  gegenüber Gallium auffällt ist, dass beim 1L innerhalb von 10 Tagen der Wert  $R_s$  sowie  $\rho$ , um 4 Größenordnungen zugenommen hat. Bei Gallium dauerte dies etwa 60 Tage.

Was zu beweisen war, Indium in Verbindung mit Gallium als  $GaIn(1:1)$  kann zur Produktion von den hier beschriebenen 2D-VHML verwendet werden. Gallium scheint nach wie vor die Eigenschaften der 2D-VHML zu bestimmen, da auf dem flüssigen  $GaIn(1:1)$ -Verbindung eine visuell glatte Oxidschicht zu verzeichnen war (nicht so bei reinem Indium), die eine Schichtabscheidung mit der vorgestellten Methode ermöglichte. Voneinander nicht wesentlich abweichende Messergebnisse scheinen plausibel zu sein, da die chemischen sowie physikalischen Eigenschaften von Gallium und Indium (siehe Kapitel 4.1.1) doch sehr ähnlich sind.

#### 4.2.5 Ternäre Zusammensetzungen

##### i) Gallium-Indium-Zinn ( $GaInSn(7:2:1)$ )

Die Zugabe von Zinn rechtfertigt sich durch die drastische Schmelzpunkterniedrigung, die sich innerhalb der eutektischen Mischung  $GaInSn$  im Massenverhältnis von 7:2:1 einstellt [Geratherm]. Diese Legierung, auch bekannt unter dem Kunstbegriff Galinstan [Geratherm], verfügt je nach gewählter Stöchiometrie über ein Schmelzintervall zwischen  $-19\text{ °C}$  ...  $20\text{ °C}$ . Außerdem verfügt Zinn über höhere elektrische Leitfähigkeit als Gallium und Indium [Young].

#### UV/Vis/NIR – Spektroskopie

Die folgende Abbildung 24 zeigt die Absorptionsspektren der Schichtsysteme mit  $N = 1 - 4$  (1L – 4L) für  $GaInSn(7:2:1)$  auf Kalk-Natron-Glassubstraten (KaNa). Die Messungen wurden an Filmen vorgenommen, deren Alter (Zeitraum nach der Produktion) für alle bei ca. 70 Tagen lag.

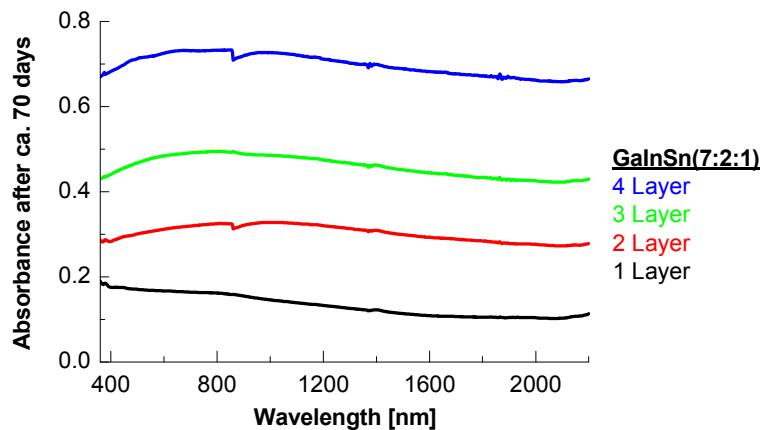


Abbildung 24: Absorptionsspektrum von 2D-VHML aus GaInSn(7:2:1) auf KaNa-Glas für 70 Tage gealterte Schichtsysteme aus  $N = 1 - 4$  Schichten (1L – 4L).

Die Absorptionsspektren im Bereich 350 – 2200 nm zeigen auch hier unstrukturierte Kurven. Es ist auch bei der ternären Verbindung GaInSn(7:2:1) festzustellen, dass eine Zunahme der Absorption mit Zunahme der Beschichtungsschritte einhergeht (Details hierzu sowie messtechnische Details siehe Kapitel 4.2.1: UV/Vis/NIR – Spektroskopie an Schichtsystemen aus Gallium). Die Transparenz ist bei diesem System nicht mehr in dem Maß gegeben, wie es bei Ga bzw. GaIn((1:1) der Fall war. Der  $N = 1$  liegt zwar noch bei über 80% der Gesamteinstrahlung, jedoch sinkt die Transparenz der ML enorm. Die Transparenz eines  $N = 4$  liegt dabei nur noch im Bereich 30% der Gesamteinstrahlung. Dass die Transparenz über das ganze Spektrum hinweg verloren geht, ist wahrscheinlich dem Zinn, genauer dem Zinnoxid geschuldet. Bei diesem System ist nur der  $N = 1$  nahezu vollständig (hydr)oxidiert, was zu einer sichtbaren Abnahme des metallischen Anteils im Schichtsystem führte. Dem entgegenstehen die höheren Schichtzahlen mit  $N \geq 2$ , diese absorbieren stärker und zeigen typische Absorptionskurven für dünne Metallschichten mit abnehmender Absorption bei kleineren Wellenlängen unterhalb ca. 600 nm.

### Röntgenreflexion (XRR)

Die aus den Röntgenreflexionskurven gewonnenen Elektronendichteprofile  $\rho_{el}$  geben Aufschluss über interne Rauigkeiten  $\sigma_R$  der Grenzflächen sowie Hinweise zur chemischen Struktur des 2D-VHML. Die Abbildung 25 zeigt die untersuchten GaInSn(7:2:1) Multilayer 1L bis 4L.

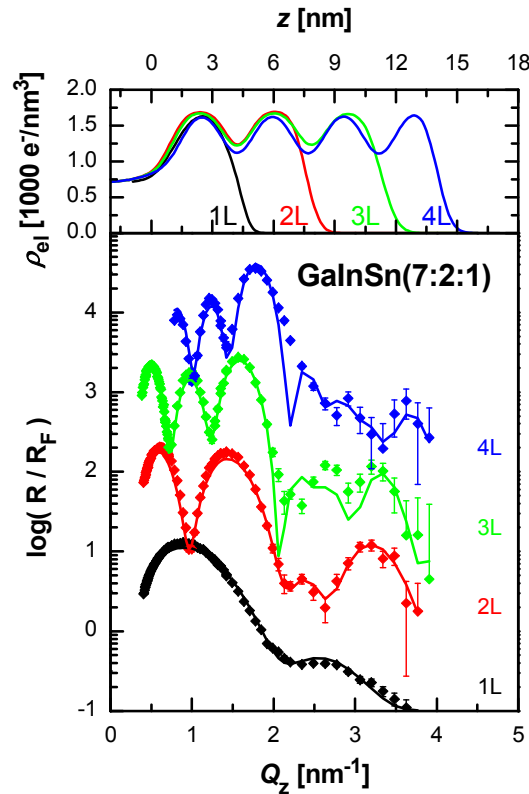


Abbildung 25: Röntgenreflexionsmessungen an GaInSn(7:2:1).

Das Alter der Filme liegt zwischen 1 und 3 Tagen.

Unten: Gemessene Röntgenreflexionskurven (Fresnel-normiert und vertikal verschoben) von 2D-VHML aus GaInSn(7:2:1). Dargestellt sind die Schichtsysteme aus  $N = 1 - 4$  Schichten (wie eingezeichnet 1L – 4L). Die Symbole zeigen Datenpunkte und geschlossene Linien zeigen Fitkurven.

Oben: Aus den Röntgenreflexionskurven gewonnene Elektronendichteprofile.

In den Fresnel-normierten Röntgenreflexionskurven (Abbildung 25 unten) sind ebenfalls harmonische Oszillationen (Kiessig-Fringes) zu sehen, aus deren Frequenz sich mit  $d = \frac{2\pi}{\Delta Q_z}$  die Gesamtdicke des 2D-VHML ergibt. Die Erzeugung von Maximas (Bragg-Peaks) in den Röntgenreflexionskurven, ist bei GaInSn(7:2:1) nicht zu erkennen. Die Elektronendichteprofile in Abbildung 25 oben spiegeln den vertikalen Heterostrukturcharakter der Multischichten wieder. Allerdings sind die Grenzflächenrauigkeiten bei GaInSn(7:2:1) gegenüber den beiden bisher gezeigten Systemen größer. Der Kontrast zwischen den beiden Elektronendichten von Metall- und Hydroxidphase ist hier noch geringer als bei GaIn(1:1), was mit der Aufhebung der Bragg-Peaks vereinbar ist. Auch hier lassen sich die gewonnenen Elektronendichten chemischen Verbindungen zuordnen. Berechnet wurde hierbei die Elektronendichte für die Legierung Gallium-Indium-Zinn im Massenverhältnis von 7:2:1 mit dem Wert  $\rho_{el}(\text{GaInSn}(7:2:1)) = 1,701 \text{ \AA}^{-3}$  als Ausgangsstoff für die gefertigten Schichtsysteme. Es wird hierbei von einer idealen Mischung der Metalle in der flüssigen Phase ausgegangen. Die

Berechnung der Elektronendichte der metallischen Komponente wurde nach Formel 43 vorgenommen. Aus dem Fit ermittelte Elektronendichten für die elektronenärmere Komponente (Metallhydroxid) liegen bei  $\rho_{el}(MOxHy) = 0,94 \text{ \AA}^{-3}$ .

Die Ergebnisse der Fitprozeduren verweisen ebenfalls auf Strukturen eines metallischen Kerns M aus der entsprechenden Verbindung im nm-Bereich, umhüllt von einer wesentlich dünneren Schicht aus Hydroxid im sub-nm-Bereich. Die Wiederholeinheit weist bei GaInSn(7:2:1) eine Dicke von  $d_{rep} = 3,6 \text{ nm}$  auf, die sich zusammensetzen aus metallischen  $d_M = 2,32 \text{ nm}$  und hydroxidischen  $d_{MOxHy} = 1,28 \text{ nm}$  Anteil. Die Rauigkeiten, welche mit zunehmenden N kleiner werden, liegen bei der Schicht N = 3 im Bereich  $\sigma_R = 0,4 \text{ nm}$ .

Auffällig ist die Zunahme der Dicke der Wiederholeinheit  $d_{rep}$  mit Zugabe weiterer Elemente in die Zusammensetzung. War bei Gallium noch  $d_{rep} = 2,88 \text{ nm}$ , stieg der Wert für GaIn(1:1) auf  $d_{rep} = 3,42 \text{ nm}$  und schließlich bei GaInSn(7:2:1) auf  $d_{rep} = 3,6 \text{ nm}$ .

### Röntgendiffraktion (XRD)

Kristalline Phasen für Mehrschichten, gefertigt aus der Verbindung GaInSn(7:2:1), in Abbildung 26, bspw. für eine 7fache-Multischicht (7L), wurden nicht beobachtet. Diese Filme sind somit amorph oder röntgenamorph.

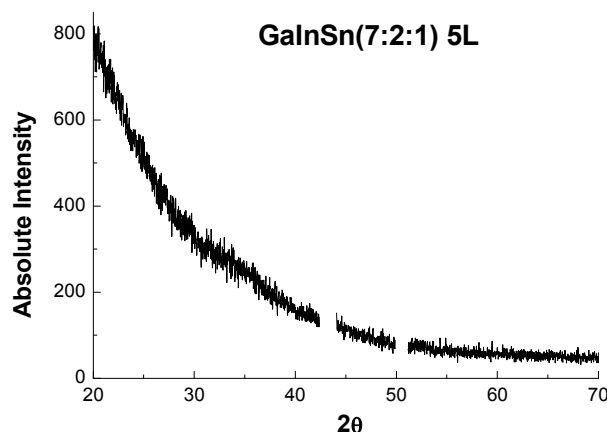


Abbildung 26: Röntgenbeugungsbild einer Fünffachschicht (Anzahl Schichten ist eingezeichnet: 5L), gefertigt aus GaInSn(7:2:1). Es sind keine Bragg-Peaks erkennbar.

Die Lücken bei etwa  $43^\circ$  und  $51^\circ$  entsprechen den Positionen von Cu-Peaks des Kupferbands. Es existieren keine Überlagerungen von Cu-Peaks und Peaks des Filmmaterials an diesen Positionen. Detaillierte Erklärungen hierzu siehe Röntgendiffraktion von Gallium (Kapitel 4.2.1).

Das insgesamt strukturlose Beugungsbild in Abbildung 26 spricht ebenfalls für ein rein amorphes bzw. röntgenamorphes Filmmaterial. Möglicherweise ist dieses System das einzige von sämtlichen untersuchten, bei dem die metallische Komponente bei Raumtemperatur tatsächlich in flüssiger Phase vorliegt. Dies könnte für dieses System eine Erklärung zur intrinsischen strukturellen Regellosigkeit liefern. Im Gegensatz zu der hier gezeigten Legierung GaInSn(7:2:1), ist bei den Filmen aus Ga und GaIn(1:1) anzunehmen, dass diese wegen ihrer Schmelztemperatur oberhalb der Raumtemperatur durch die eingeschränkte Dimension innerhalb der produzierten 2D-VHML als metallische Gläser vorliegen und deren Kristallisation demnach unterbunden ist.

#### Elektrische Leitfähigkeitsmessung (DC)

Zur Ermittlung der elektrischen Eigenschaften wurden Zeitreihen des Flächenwiderstands  $R_s$  aufgenommen und daraus berechnete Zeitreihen des spezifischen Widerstands  $\rho$  erzeugt. Für die Berechnung von  $\rho$  wurden die ermittelten Gesamtschichtdicken  $d$  aus den XRR Messungen genutzt. Über Zeiträume von mehreren Wochen konnte die Langzeitstabilität der produzierten 2D-VHML aus GaInSn(7:2:1) dokumentiert und deren elektrische Eigenschaften bei einer Luftfeuchtigkeit von  $H = 40 - 60\%$  r.h. analysiert werden, wie die folgende Abbildung 27 zeigt.

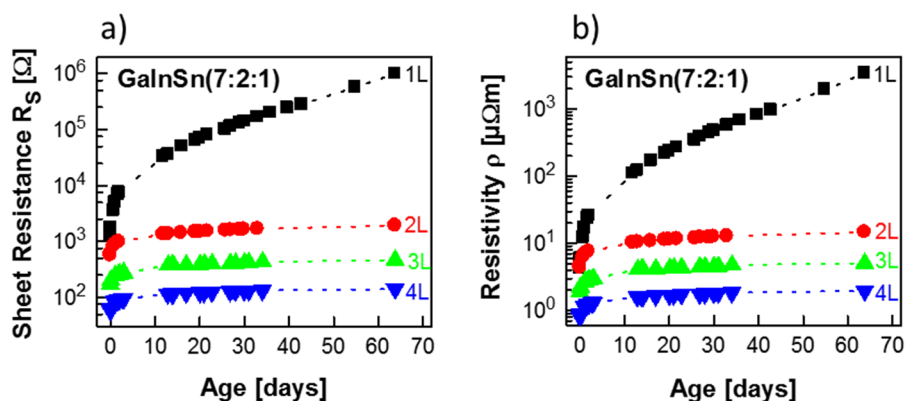


Abbildung 27: a) Zeitabhängiger Flächenwiderstand von GaInSn(7:2:1)-Multischichten mit  $N = 1 - 4$  (1L – 4L).

b) Aus den Daten in a) berechneter zeitabhängiger spezifischer Widerstand von GaInSn(7:2:1)-Multischichten mit  $N = 1 - 4$  (1L – 4L).

Die in Abbildung 27a,b dargestellte Zeitabhängigkeit zeigt, dass auch hier der Flächenwiderstand und damit der spezifische Widerstand mit der Zeit zunimmt. Auch hier zeigt die Monoschicht ( $N = 1$ ) eine kontinuierliche Zunahme von  $R_s$ , welche innerhalb von zwei

Monaten aber nur um 3 Größenordnungen zugenommen hat. Die Monoschicht aus  $\text{GaInSn}(7:2:1)$  besitzt, verglichen mit Ga und  $\text{GaIn}(1:1)$ , auch am Ende des Messzeitraums von ca. 70 Tagen eine Leitfähigkeit die höher ist. Der spezifische Widerstand liegt hierbei nach ca. 70 Tagen bei dem gleichen Wert, wie Gallium nach 50 Tagen und  $\text{GaIn}(1:1)$  bereits nach etwa 4 Tagen erreicht hat. Die ML mit  $N = 2 - 4$  hingegen zeigen ähnliche Werte wie Ga und  $\text{GaIn}(1:1)$ . Das (Hydr)oxidationsverhalten der obersten Schicht an der Luftgrenzfläche ist hier genauso wie bei den zuvor dargestellten Systemen. Dass die Monoschicht aus  $\text{GaInSn}(7:2:1)$  noch eine verbleibende Leitfähigkeit nach ca. 70 Tagen aufweist, kann auf das Normalpotential (siehe Kapitel 4.1.1) der hinzugefügten Komponente Sn zurück zu führen sein, dieses besitzt innerhalb der Komposition  $\text{GaInSn}$  den höchsten Wert und ist daher schlechter zu (hydr)oxidieren als elementares Ga und In bzw. legiertes  $\text{GaIn}(1:1)$ .

#### ii) Gallium-Indium-Bismut ( $\text{GaInBi}(x:y:z)$ )

Die Anfertigung und darauf folgende Untersuchung von Zusammensetzungen deren Bestandteil Bismut ist, leitet sich aus den Merkmalen dieses Elements, die ähnlich denen von Ga und In sind, ab. Bismut verfügt aber innerhalb des verwendeten Konsortiums an Elementen über Alleinstellungsmerkmale durch höchstinteressante physikalische Eigenschaften, wie stärksten Diamagnetismus und einen exorbitanten Hall-Effekt (siehe Kapitel 4.1.1). Die Anwendung von Bismut in der vorgestellten Beschichtungsmethode konnte aus den intrinsischen Merkmalen nicht eindeutig prognostiziert werden, damit waren Messreihen mit verschiedenen Konzentrationen an Bismut in metallischen Verbindungen notwendig. Eine Substitution von Bismut Bi in eine erfolgreich erprobte Zusammensetzung erschien plausibel, womit im ersten Ansatz das Sn innerhalb der Verbindung von  $\text{GaInSn}(7:2:1)$  durch Bi ersetzt wurde zu  $\text{GaInBi}(7:2:1)$ . Infolge der Steigerung des Anteils an Bismut entstand die Verbindung  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  als gleichwertiger Drittmix. Die letztgenannte Verbindung stellte sich auch als der Favorit der wählbaren Materialzusammensetzung für die präsentierte Beschichtungsmethode heraus, wie die folgenden Messergebnisse eindeutig zeigen werden. Die Verbindung  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  führt zu maximalen Beschichtungszahlen  $N$  und einer überzeugenden Oberflächengüte. Für Beschreibungen, die beide metallischen Verbindungen  $\text{GaInBi}(7:2:1)$  und  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  betreffen, werden diese im Folgenden mit der Bezeichnung  $\text{GaInBi}(x:y:z)$  zusammengefasst.



## UV/Vis/NIR – Spektroskopie

Die folgende Abbildung 28 zeigt die Absorptionsspektren der Schichtsysteme  $N = 1 - 3$  und 5 Schichten aus  $\text{GaInBi}(7:2:1)$  sowie für  $N = 1 - 4, 6$  und 13 Schichten aus  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  auf Kalk-Natron-Glassubstraten (KaNa). Die Messungen wurden an Filmen vorgenommen, deren Alter (Zeitraum nach der Herstellung) für alle bei ca. 70 Tagen lag.

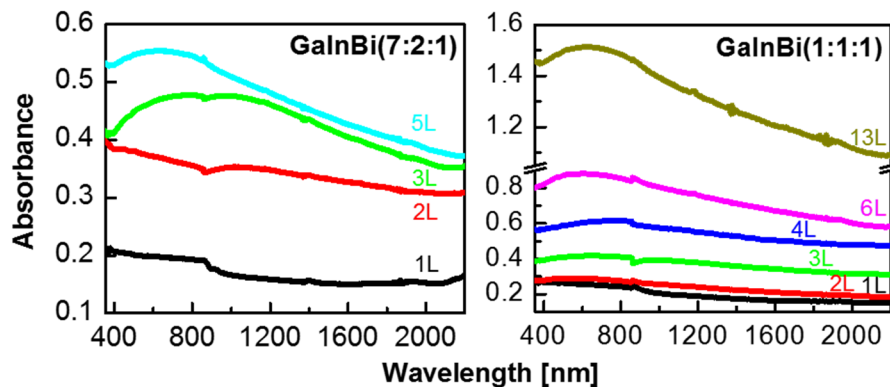


Abbildung 28: Absorptionsspektrum von 2D-VHML aus 70 Tage gealterten Schichtsystemen auf KaNa-Glas.

Links:  $\text{GaInBi}(7:2:1)$  mit  $N = 1 - 3$  und 5 Schichten (1L – 3L, 5L),  
rechts:  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  mit  $N = 1 - 4, 6$  und 13 Schichten (1L – 4L, 6L, 13L).

Die Absorptionsspektren im Bereich 350 – 2200 nm zeigen auch hier unstrukturierte Kurven. Es ist auch bei den ternären metallischen Verbindungen  $\text{GaInBi}(7:2:1)$  sowie  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  festzustellen, dass eine Zunahme der Absorption mit Zunahme der Beschichtungsschritte einhergeht (Details hierzu sowie messtechnische Details siehe Kapitel 4.2.1: UV/Vis/NIR – Spektroskopie an Schichtsystemen aus Gallium). Die Transparenz bzgl. der Monoschicht 1L ist bei  $\text{GaInBi}(7:2:1)$  sowie bei  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  gegenüber den bisherigen gezeigten Systemen verringert. Typischerweise ist aber bei diesen Systemen zu erkennen, dass jeweils die Monoschicht 1L durch(hydr)oxidiert ist und die Doppelschicht 2L ebenfalls über weniger metallischen Anteil verfügt wie die Schichtzahlen  $N > 2$ . Zwischen den metallischen Verbindungen  $\text{GaInBi}(7:2:1)$  und  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  besteht hinsichtlich des 2L ein ausgeprägter Unterschied im Absorptionsverhalten. Der 2L der Verbindung  $\text{GaInBi}(7:2:1)$  absorbiert um den Faktor 2 mehr Licht als das Pendant der Verbindung  $\text{GaInBi}(1:1:1)$ . Im Vergleich zeigen die in Abbildung 28 gezeigten metallischen Verbindungen keine signifikanten Unterschiede in ihren optischen Eigenschaften. Bei beiden Systemen liegt bspw. die Dreifachschicht ( $N = 3$ ) bei ca. 60% Transparenz hinsichtlich der eingestrahlten Primärintensität.

## Röntgenreflexion (XRR)

Die aus den Röntgenreflexionskurven gewonnenen Elektronendichteprofile  $\rho_{el}$  geben Aufschluss über interne Rauigkeiten  $\sigma_R$  der Grenzflächen sowie Hinweise zur chemischen Struktur des 2D-VHML. Die Abbildung 29 zeigt die untersuchten ML der metallischen Verbindungen GaInBi(7:2:1) und GaInBi(1:1:1).

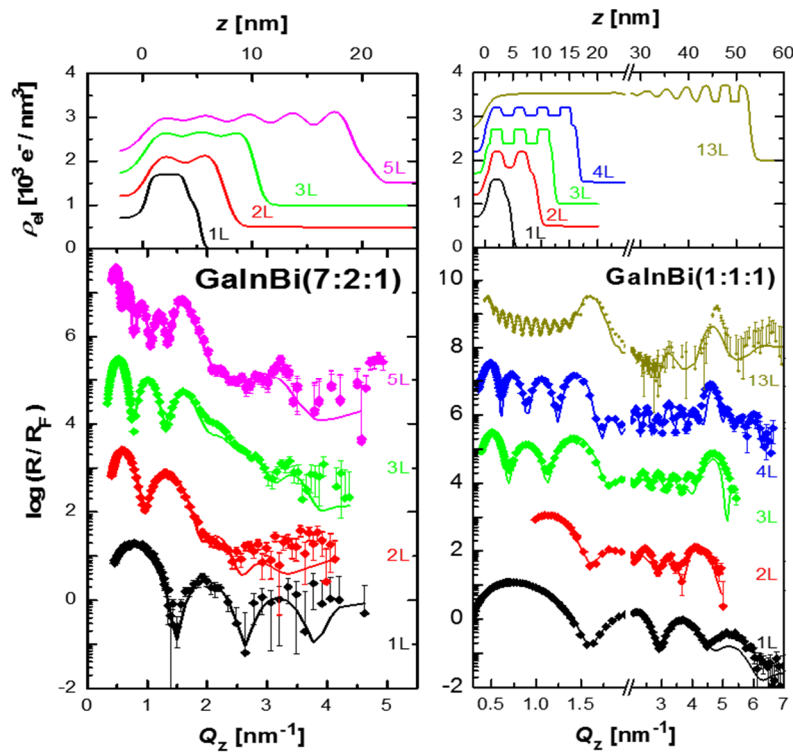


Abbildung 29: Röntgenreflexionsmessungen an GaInBi(x:y:z).

Das Alter der Filme liegt zwischen 1 und 8 Tagen.

Unten: Gemessene Röntgenreflexionskurven (Fresnel-normiert und vertikal verschoben) von 2D-VHML aus links: GaInBi(7:2:1) mit den Schichtsystemen  $N = 1 - 3$  und 5 (1L – 3L, 5L) sowie rechts: GaInBi(1:1:1) mit den Schichtsystemen  $N = 1 - 4$  und 13 (1L – 4L, 13L).

Die Symbole zeigen Datenpunkte und geschlossene Linien zeigen Fitkurven.

Oben: Aus den Röntgenreflexionskurven gewonnene Elektronendichteprofile.

In den Fresnel-normierten Röntgenreflexionskurven (Abbildung 29) sind ebenfalls harmonische Oszillationen (Kiessig-Fringes) zu sehen, aus deren Frequenz sich mit  $d = \frac{2\pi}{\Delta Q_z}$  die Gesamtdicke des 2D-VHML ergibt. Die Erzeugung von Maximas (Bragg-Peaks) in den Röntgenreflexionskurven ist bei beiden Systemen erkennbar, wobei diese Eigenschaft bei GaInBi(1:1:1) deutlicher in Erscheinung tritt. Bragg-Peaks zeichnen sich hier bereits bei Schichtzahlen von  $N = 3$  ab. Bei dem Schichtsystem GaInBi(1:1:1) fehlt allerdings der Bragg-Peak zweiter Ordnung bei  $Q_z \approx 3 \text{ nm}^{-1}$ . Weiterhin bleibt die Intensität der ML aus GaInBi(1:1:1)

über den gesamten  $Q_z$  – Bereich nahezu gleich. Dies spricht für eine effektive Kompensation der Grenzflächenrauigkeiten mit zunehmender Schichtzahl  $N$ . D.h. die abgeschiedenen Materialschichten werden sukzessive mikroskopisch glatter. Dies zeigt sich auch in den darüber befindlichen Elektronendichteprofilen, bei denen die Verbindung  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  gegenüber der Verbindung  $\text{GaInBi}(7:2:1)$  Kastenprofile mit hohem Kontrast zwischen den alternierenden Komponenten (Metall = hoch, Metallhydroxid = niedrig) aufweist.

Auch hier lassen sich die gewonnenen Elektronendichten  $\rho_{el}$  chemischen Verbindungen zuordnen. Berechnet wurde hierbei die Elektronendichte der metallischen Komponente  $\rho_{el}(M)$  für die Legierungen  $\text{GaInBi}(x:y:z)$  als Ausgangsstoff für die gefertigten Schichtsysteme. Es wird hierbei von einer idealen Mischung der Metalle in der flüssigen Phase ausgegangen. Die Berechnung der Elektronendichte der metallischen Komponente wurde nach Formel 43 vorgenommen. Aus dem Fit ermittelte Elektronendichten für die elektronenärmere Komponente (Metallhydroxid) sind gekennzeichnet mit  $\rho_{el}(MOxHy)$ . Die Ergebnisse der Fitprozeduren verweisen ebenfalls auf Strukturen eines metallischen Kerns  $M$  aus entsprechenden metallischen Verbindung im nm-Bereich umhüllt von einer dünneren Schicht aus Metallhydroxid  $MOxHy$  im nm-Bereich. Ein Vergleich, der mittels Formel 43 erhaltenen Elektronendichten mit den, aus dem Fit erhaltenen Elektronendichten, zeigt Tabelle 2. Die Wiederholeinheiten  $d_{rep}$  bestehen aus metallischen  $d_M$  und hydroxidischen  $d_{MOxHy}$  Anteilen. Die Rauigkeiten der Film-Luftgrenzfläche, welche mit zunehmenden  $N$  kleiner werden, ergeben sich für einen 3L mit  $\sigma_R$ . Ergebnisse der Parameter in Tabelle 2:

*Tabelle 2: Fitergebnisse der Röntgenmessungen von  $\text{GaInBi}(7:2:1)$  und  $\text{GaInBi}(1:1:1)$ .*

| Verbindung             | Berechnung                              | Fit-Ergebnisse                              |                   |               |                     |                             |
|------------------------|---|---|-------------------|---------------|---------------------|-----------------------------|
|                        | $\rho_{el}(M)$<br>[ $\text{\AA}^{-3}$ ] | $\rho_{el}(MOxHy)$<br>[ $\text{\AA}^{-3}$ ] | $d_{rep}$<br>[nm] | $d_M$<br>[nm] | $d_{MOxHy}$<br>[nm] | $\sigma_R$ eines<br>3L [nm] |
| $\text{GaInBi}(7:2:1)$ | 1.692                                   | 1.34  | 3.88              | 2.38          | 1.50                | 0.69                        |
| $\text{GaInBi}(1:1:1)$ | 1.694                                   | 1.45  | 4.09              | 2.08          | 2.01                | 0.36                        |

Wie der Abbildung 29 entnommen werden kann, sind mit der Verbindung  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  Schichtzahlen von  $N = 13$  möglich. Die Begründung dafür liegt in den mit XRR – Messung nachgewiesenen geringeren internen und externen Grenzflächenrauigkeiten  $\sigma_R$ , die dazu führen, dass während der Schichtabscheidung eine gleichmäßigere Entnetzung des

Metallfilms vom Substrat (siehe Abbildung 10, iv-v) von statten gehen kann. Diesbezüglich muss sich an dieser Stelle nochmals vergegenwärtigt werden, dass jede Komponente  $\text{MO}_x\text{H}_y$  an der Luftgrenzfläche befindlich, als Substrat für die nächste darauf abzuscheidende Schicht fungiert (siehe Abbildung 16).

Die Wiederholeinheiten sind bei den  $\text{GaInBi}(x:y:z)$  – Verbindungen sehr ähnlich, wobei der hydroxidische Anteil bei  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  dicker ausgebildet wird. Somit sind im Fall von  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  die Dicken  $d_M$  und  $d_{\text{MO}_x\text{H}_y}$  quantitativ nahezu identisch.

Die identischen Dicken  $d_M$  und  $d_{\text{MO}_x\text{H}_y}$  der zwei Komponenten im Schichtsystem tragen zur Verstärkung der Intensitäten der Bragg-Peaks mit ungerader Ordnung (hier erster- und dritter Ordnung), aber auch zur systematischen Auslöschung der Bragg-Peaks gerader Ordnung (hier zweiter Ordnung) in Abbildung 29 bei. Die Ursache dieser systematischen Auslöschung lässt sich wie folgt herleiten:

Zur Berechnung der Reflexion mit der Masterformel (siehe Formel 25) benutzt man die Ableitung des Elektronendichteprofiles. Diese Ableitung des Kasten- oder Zinnen-förmigen Elektronendichteprofiles stellt näherungsweise eine Folge abwechselnd positiver und negativer Peaks dar. Hierbei entsprechen die positiven Peaks dem Übergang von der elektronenärmeren- zur elektronenreicheren Schicht, die negativen Peaks entsprechen dem umgekehrten Übergang.

Die Röntgenwelle lässt sich durch eine Sinusfunktion der Form  $\sin(Q_z \cdot z)$  - wobei  $z$  die Höhe über  $z_0$  (Substrat-Grenzfläche) ist – repräsentieren. Hierbei ist die Phase der Sinusfunktion unwichtig, d.h. zum Verständnis kann man die Sinusfunktion in geeigneter Weise horizontal verschieben.

Die gemessene Intensität des Röntgenstrahls wird immer dann extrem erhöht, wenn die Maxima der Sinusfunktion mit den Maxima in der Ableitung der Elektronendichte, übereinstimmen (= konstruktive Interferenz). Diese konstruktive Interferenz hat das Erscheinen von Bragg-Peaks in den Röntgenkurven zur Folge, und tritt genau dann auf wenn die Bragg-Bedingung (siehe Formel 30) erfüllt ist. Die Intensität des Bragg-Peaks hängt jetzt von der Lage der Minima der Ableitung der Elektronendichte relativ zur Lage der Minima der Sinusfunktion ab. Stimmen beide überein, ist die Intensität maximal. Sind die elektronenarme und elektronenreiche Schicht gleich dick, ergibt sich der Fall für Bragg-Peaks ungerader Ordnung. Für den ersten Bragg-Peak stimmen alle jeweiligen Minima der Sinusfunktion und

der Ableitung der Elektronendichte genau überein, für den dritten Bragg-Peak fällt das erste Minimum der Ableitung auf das zweite Minimum der Sinusfunktion, das Zweite fällt auf das Fünfte, usw. Bei Bragg-Peaks gerader Ordnung dagegen fallen die Minima der Ableitung der Elektronendichte auf die Maxima der Sinusfunktion. Sie sind also gegenphasig was gleichbedeutend mit destruktiver Interferenz und demnach einer Auslöschung des Bragg-Peaks ist.

Für den Fall von GaInBi(1:1:1) sind die Dicken  $d_M$  und  $d_{MOxHy}$  quantitativ identisch. Es entsteht somit eine erkennbare systematische Auslöschung der zweiten Bragg-Peaks bei  $Q_z \approx 3 \text{ nm}^{-1}$  (als geradzahliges Vielfaches vom Bragg-Peak bei  $Q_z \approx 1,5 \text{ nm}^{-1}$ ) ab der Schichtzahl  $N \geq 3$  in den Röntgenkurven der Abbildung 29.

Verglichen mit den bisher präsentierten metallischen Verbindungen, deren Hauptbestandteil Gallium darstellt, sind die Wiederholeinheiten bei GaInBi(x:y:z) wesentlich dicker (siehe Tabelle 2). Hier reiht sich GaInBi(1:1:1) mit der höchsten Dicke von  $d_{rep}$  ein, womit die Schlussfolgerung gerechtfertigt wird, dass ein Anteil an Bismut, respektive ein erhöhter Anteil an Bismut zu einer Volumenzunahme der 2D-VHML führt. Der Grund hierfür liegt im viel größeren Molvolumen von Bi gegenüber dem Molvolumen von Ga bzw. In (zum Vergleich siehe Kapitel 4.1.1).

#### Röntgendiffraktion (XRD)

Kristalline Phasen für Mehrfachschichten gefertigt aus der Verbindung GaInBi(x:y:z), in Abbildung 30 bspw. für eine 4 bzw. 5fache-Multischicht (4L und 5L), konnten beobachtet werden.

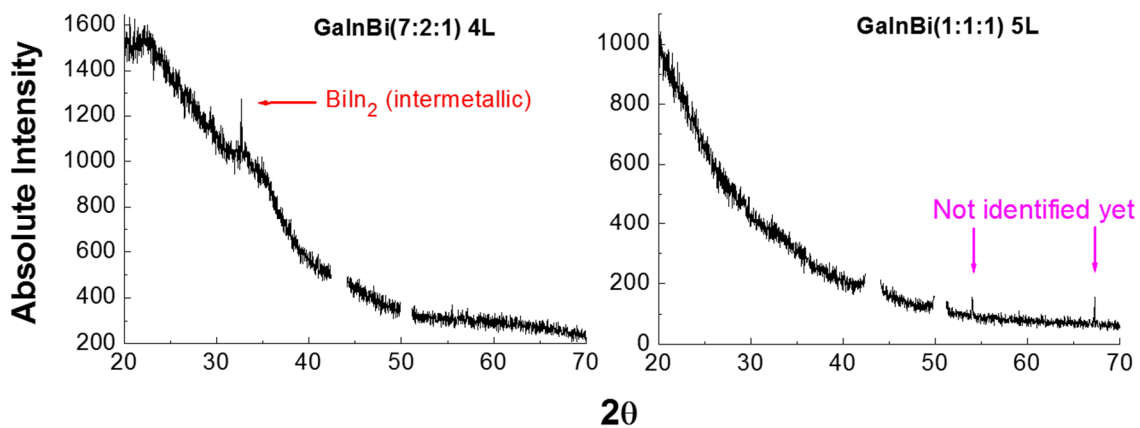


Abbildung 30: Röntgenbeugungsbilder von 2D-VHML, gefertigt aus  $\text{GalnBi}(x:y:z)$ . Die Verbindung und die Anzahl der Schichten sind jeweils eingezeichnet. Beide metallischen Verbindungen links und rechts zeigen (partiell)kristalline Phasen.

Die Lücken bei etwa  $43^\circ$  und  $51^\circ$  entsprechen den Positionen von Cu-Peaks des Kupferbands. Es existieren keine Überlagerungen von Cu-Peaks und Peaks des Filmmaterials an diesen Positionen. Detaillierte Erklärungen hierzu siehe Röntgendiffraktion von Gallium (Kapitel 4.2.1).

Das Beugungsbild in Abbildung 30 zeigt Filmmaterial mit (partiell)kristallinen Phasen. Die Anzahl an Beugungspeaks sowie das Peak-Hintergrund-Verhältnis sind sehr gering, so dass davon ausgegangen werden muss, dass bei den gezeigten metallischen Verbindungen kristalline Inseln innerhalb einer amorphen Matrix vorliegen. Die Peaks bei  $\text{GalnBi}(1:1:1)$  konnten mit Standardwerten aus Datenbanken bisher nicht referenziert werden. Bei der Verbindung  $\text{GalnBi}(7:2:1)$  gelang der Nachweis einer intermetallischen Verbindung aus  $\text{BiIn}_2$  [Kubiak]. Der intermetallischen Verbindung liegt die Struktur eines gemeinsamen intermediären Kristalls zu Grunde, der ungleich dem Kristallsystem der Edukte Bi und In aufgebaut ist. Da die beiden Elemente Bi und In in der vorgeschlagenen Stöchiometrie von  $1\text{Bi} + 2\text{In} \rightarrow \text{BiIn}_2$  ausbilden und alle bisher gezeigten Systeme, deren Hauptbestandteil Gallium ist, (röntgen)amorphe Materialien ergeben, kann davon ausgegangen werden, dass Gallium auch in den metallischen Verbindungen  $\text{GalnBi}(x:y:z)$  die amorphe Matrix spendet, die um die kristallinen Phasen existiert. Der beobachtete Beugungsreflex der Legierung  $\text{GalnBi}(7:2:1)$  ist einer der beiden Hauptreflexe der intermetallischen Verbindung  $\text{BiIn}_2$  [Kubiak]. Genauere Erläuterungen folgen bei der Analyse der Legierung  $\text{InBi}(6:4)$  in Kapitel 4.3.1. Es ist anzumerken, dass die Schmelztemperaturen (siehe Tabelle 1) mit der Verwendung der metallischen Verbindungen  $\text{GalnBi}(x:y:z)$  deutlich über der Raumtemperatur liegen.

## Elektrische Leitfähigkeitsmessung (DC)

Zur Ermittlung der elektrischen Eigenschaften wurden Zeitreihen des Flächenwiderstands  $R_s$  aufgenommen und daraus berechnete Zeitreihen des spezifischen Widerstands  $\rho$  erzeugt. Für die Berechnung von  $\rho$  wurden die ermittelten Gesamtschichtdicken  $d$  aus den XRR Messungen genutzt. Über Zeiträume von mehreren Wochen konnte die Langzeitstabilität der produzierten 2D-VHML aus  $\text{GaInBi}(x:y:z)$  dokumentiert und deren elektrische Eigenschaften bei einer Luftfeuchtigkeit von  $H = 40 - 60\%$  r.h. analysiert werden, wie die folgende Abbildung 31 zeigt.

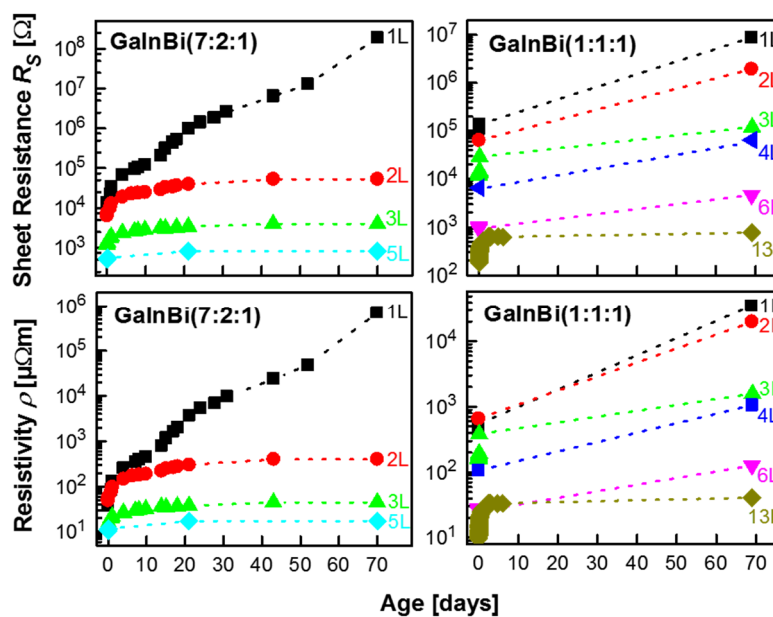


Abbildung 31: Oben: Zeitabhängiger Flächenwiderstand von  $\text{GaInBi}(7:2:1)$ -Multischichten mit  $N = 1 - 3$  und 5 (1L – 3L, 5L) sowie von  $\text{GaInBi}(1:1:1)$ -Multischichten mit  $N = 1 - 4$ , 6 und 13 (1L – 4L, 6L, 13L).

Unten: Aus den Daten (oben) berechneter zeitabhängiger spezifischer Widerstand von  $\text{GaInBi}(7:2:1)$ -Multischichten mit  $N = 1 - 3$  und 5 (1L – 3L, 5L) sowie von  $\text{GaInBi}(1:1:1)$ -Multischichten mit  $N = 1 - 4$ , 6 und 13 (1L – 4L, 6L, 13L).

Die in Abbildung 31 dargestellten Langzeitmessungen zeigen, dass die Zunahme des Flächenwiderstands mit der Zeit für 2D-VHML obligatorisch ist. Auch hier zeigt die Monoschicht ( $N = 1$ ) eine kontinuierliche Zunahme von  $R_s$ , welche innerhalb von zwei Monaten bei  $\text{GaInBi}(7:2:1)$  um 4 und bei  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  um 2 Größenordnungen zugenommen hat. Allerdings ist der höhere Initial-Flächenwiderstand von  $\text{GaInBi}(1:1:1)$  gegenüber  $\text{GaInBi}(7:2:1)$  um eine ganze Größenordnung signifikant. Dieser Unterschied zeigt sich auch für sämtliche Multischichten. Bismut besitzt unter den drei verwendeten Komponenten in

GaInBi(x:y:z) die geringste elektrische Leitfähigkeit, was zur Folge hat, dass eine Erhöhung dieses Anteils in der Verbindung zu einem höheren Widerstand in den 2D-VHML führt. Die elektrische Leitfähigkeit der einzelnen Schichten aufsummiert führt dazu, dass erst  $N = 13$  von GaInBi(1:1:1) den spezifischen Widerstand erreicht, wie hier schon ein  $N = 5$  von GaInBi(7:2:1) unterschritten hat. Das (Hydr)oxidationsverhalten der obersten Schicht an der Luftgrenzfläche ist hier ebenfalls so zu verstehen, wie bei den zuvor dargestellten Systemen. Dass die Monoschicht aus GaInBi(1:1:1), noch eine verbleibende Leitfähigkeit nach ca. 70 Tagen aufweist und  $\rho$  um etwa 1,5 Größenordnungen kleiner ist als bei GaInBi(7:2:1) ist ebenfalls dem höheren Bismutgehalt in der Verbindung geschuldet. Bismut besitzt ein positives Normalpotential von 0,317 V, es lässt sich daher viel schwerer (hydr)oxidieren als die anderen verwendeten Elemente. Damit verfügt die Monoschicht  $N = 1$  der Verbindung mit dem höheren Bismutanteil über effektivere Langzeitstabilität und eine gewisse Persistenz gegenüber oxidativen Molekülen.

#### 4.2.6 Schlussfolgerung

Neben reinem Gallium können 2D-VHML auch aus binären bzw. ternären metallischen Verbindungen niedrigschmelzender Elemente präpariert werden. Vergleichend betrachtet hat die Zugabe von Sn zum System GaIn(1:1) den Vorteil der Schmelzpunkterniedrigung und damit verbunden die Erniedrigung der für die Präparation notwendigen Substrattemperatur hervorgerufen. Die Transparenz hat jedoch für alle Schichten abgenommen, wobei aber die Monoschicht über längeren Zeitraum einen nicht so hohen spezifischen Widerstand entwickelt hat wie die beiden anderen Systeme Ga und GaIn(1:1). Alle Filme aus Gallium sowie den metallischen Verbindungen GaIn(1:1) und GaInSn(7:2:1) erscheinen bei Raumtemperatur (röntgen)amorph. Auffällig ist hierbei, dass die (röntgen)amorphen Filmmaterialien deren Hauptbestandteil Gallium ist über die vergleichsweise geringsten Schichtdicken  $d$  verfügen. Andere Filmmaterialien mit kristallinen bzw. partiell-kristallinen Zustand besitzen immer größere Schichtdicken pro Einzelschicht. Dies trägt der Annahme bei, dass für die Produktion Metallischer Gläser mittels iFCaFW ein Schwellenwert der Schichtdicke existiert, der, bei Unterschreitung, zur Hemmung der Mobilität der Atome und damit zur Ausbildung amorpher Zustände innerhalb der Metalle führt.

Vergleichend betrachtet hat die Zugabe von Bi in bereits etablierte Systeme erfolgreich zur Schichtabscheidung geführt. Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung des Bismutanteils zu einer



Erweiterung der Schichtabscheidungslimitierung (zuvor  $N = 8$  bei Ga) führt und bei GaInBi(1:1:1) Multischichten von bis zu  $N = 13$  präpariert werden konnten. Die Zugabe eines Elements (Bismut) mit höherer Oberflächenspannung erscheint daher zuträglich für den Schichtabscheidungsprozess, insofern eine niedrige Schmelztemperatur gegeben ist. Mit der Präparation von 2D-VHML aus Bismut-haltigen metallischen Verbindungen konnten erstmalig (partiell)kristalline Phasen nachgewiesen werden, darunter eine intermetallische Phase ( $\text{BiIn}_2$ ) bei der Untersuchung von GaInBi(7:2:1). Aufgrund der Ausbildung von nahezu gleichwertiger Dicke an Metall ( $d_M$ ) und Metallhydroxidkomponente ( $d_{\text{MOxHy}}$ ) wurde bei GaInBi(1:1:1) die Erscheinung von Bragg-Peaks als Indikator für eine intrinsische Ordnung ( $d_{\text{rep}}$ ) der 2D-VHML sogar forciert. Die Erhöhung des Bismutanteils innerhalb der GaInBi(x:y:z) – Verbindungen führt zwar zur Reduktion der optischen Transparenz sowie zur Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit, jedoch wird die Langzeitstabilität durch Zugabe / Erhöhung von Bismut optimiert. Des Weiteren ist zu dokumentieren, dass die vertikale Ausdehnung, d.h. die Wiederholeinheiten  $d_{\text{rep}}$  der 2D-VHML mit der Verwendung ausgewählter Elemente in Zusammenhang stehen. Hier existiert eine Korrelation zwischen Molvolumen ( $V_m$ ) des jeweiligen Elements sowie der Häufigkeit dessen innerhalb einer Verbindung und den in XRR Messungen aufgezeigten Wiederholeinheit  $d_{\text{rep}}$  der entsprechenden Filme. Je größer das Molvolumen  $V_m$  des verwendeten Elements, desto größer wird auch die Wiederholeinheit  $d_{\text{rep}}$  der 2D-VHML.

#### 4.3 Untersuchungen an verschiedenen 2D-VHML aus binären Zusammensetzungen ohne Galliumanteil

##### 4.3.1 Indium-Zinn (InSn(1:1)), Indium-Bismut (InBi(6:4)), Bismut-Zinn (BiSn(7:3))

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass nicht ausschließlich reines Gallium, sondern auch die Erweiterung anderer niedrig schmelzender Metalle, zu erfolgreicher Schichtabscheidung führt. Die folgenden Messergebnisse zeigen nun, dass auf Gallium innerhalb einer metallischen Verbindung gänzlich verzichtet werden kann. Womit die Beschichtungsmethode nicht nur auf Gallium-haltige Zusammensetzungen anwendbar ist.

## UV/Vis/NIR – Spektroskopie

Die folgende Abbildung 32 zeigt die Absorptionsspektren der Schichtsysteme mit  $N = 1 - 5$  Schichten für  $\text{InSn}(1:1)$ , mit  $N = 1 - 6$  Schichten für  $\text{InBi}(6:4)$  sowie mit  $N = 1 - 5$  und 8 Schichten für  $\text{BiSn}(7:3)$  auf Kalk-Natron-Glassubstraten (KaNa). Die Messungen wurden an Filmen vorgenommen, deren Alter (Zeitraum nach der Produktion) für alle bei ca. 70 Tagen lag.

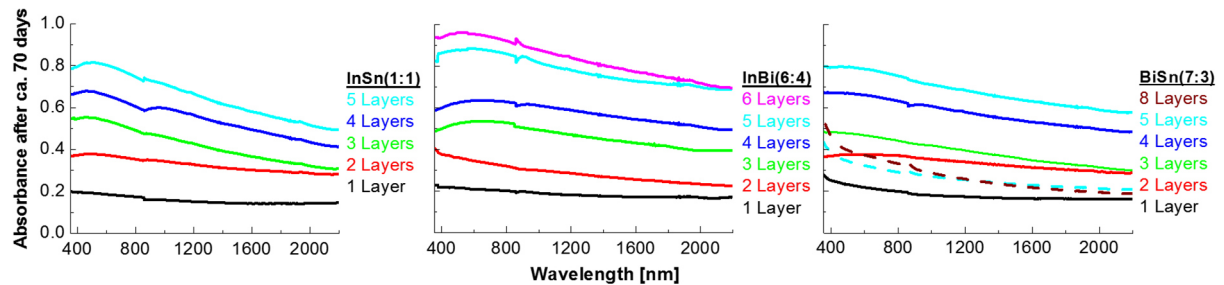


Abbildung 32: Absorptionsspektrum von 2D-VHML aus 70 Tage gealterten Schichtsystemen auf KaNa-Glas.

Links:  $\text{InSn}(1:1)$  mit  $N = 1 - 5$  Schichten (1L – 5L),  
mitte:  $\text{InBi}(6:4)$  mit  $N = 1 - 6$  Schichten (1L – 6L) und  
rechts:  $\text{BiSn}(7:3)$  mit  $N = 1 - 5$  und 8 Schichten (1L – 5L, 8L). Bei der Legierung  $\text{BiSn}(7:3)$  sind elektrisch leitfähige Filme (geschlossene Linien) und elektrisch nicht-leitenden Filme (gestrichelte Linien) gemessen wurden.

Die Absorptionsspektren im Bereich 350 – 2200 nm zeigen auch hier unstrukturierte Kurven. Es ist bei den folgenden metallischen Verbindungen Indium-Zinn ( $\text{InSn}(1:1)$ ), Indium-Bismut ( $\text{InBi}(6:4)$ ) und Bismut-Zinn ( $\text{BiSn}(7:3)$ ) festzustellen, dass eine Zunahme der Absorption mit Zunahme der Beschichtungsschritte einhergeht (Details hierzu sowie messtechnische Details siehe Kapitel 4.2.1: UV/Vis/NIR – Spektroskopie an Schichtsystemen aus Gallium). Die Transparenz bzgl. der Monoschicht  $N = 1$  liegt bei allen drei Systemen in Abbildung 32 bei ca. 80 % der Primärintensität. Auch ohne Bestandteile von Gallium in den 2D-VHML zeigt sich das typische Bild für Monoschichten  $N = 1$  und Doppelschichten  $N = 2$ . Die Monoschicht verfügt über die geringsten metallischen Anteile, die Doppelschicht hat ebenfalls Metallkonzentrationen verloren. Die Schichten  $N \geq 3$  zeigen noch Metallcharakter. Es ist aber zu verzeichnen, dass die in Abbildung 32 dargestellten Systeme insgesamt über geringfügigere Metallcharakteristika im Vergleich mit sämtlichen bisher gezeigten Gallium-haltigen Systemen aufweisen. Am deutlichsten wird dies bei dem System  $\text{InSn}(1:1)$ , bei dem die Absorptionswerte über das gesamte Spektrum in Richtung kleinerer Wellenlängen konstant zunehmen. Die bisherigen Spektren Gallium-haltiger Systeme verliefen horizontal mit

sinkender Wellenlänge, bis die metalltypische Absorptionsverringerng ab der Plasmafrequenz einsetzte (Vergleich, siehe Absorptionsspektren von GaIn(1:1) oder GaInSn(7:2:1)). Im Vergleich zeigen die in Abbildung 32 gezeigten metallischen Verbindungen wesentliche Unterschiede in ihren optischen Eigenschaften. Das System InSn(1:1) erscheint am transparentesten, was möglicherweise auf die notwendigen und hohen Substrattemperaturen (Tabelle 1) während der Präparation zurück zu führen ist. Hohe Temperaturen wirken auf ultradünne Metallfilme hinsichtlich ihrer Reaktionswilligkeit mit umgebenden Molekülen ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ) katalysierend. Eine weitere Besonderheit zeigt das System BiSn(7:3). Bei diesem System konnten Schichten erzeugt werden, die trotz der hohen Schichtzahl N äußerst transparent in Erscheinung treten (gestrichelte Linien mit  $N = 5$  und  $N = 8$ ). Die Transparenz der Schicht  $N = 5$  (gestrichelte Linie) gegenüber seinem Pendant  $N = 5$  (geschlossene Linie) geht aber zu Lasten der elektrischen Leitfähigkeit, wie die späteren Abbildungen zur elektrischen Leitfähigkeit zeigen werden.

#### Röntgenreflexion (XRR)

Die aus den Röntgenreflexionskurven gewonnenen Elektronendichteprofile  $\rho_{el}$  geben Aufschluss über interne Rauigkeiten  $\sigma_R$  der Grenzflächen sowie Hinweise zur chemischen Struktur des 2D-VHML. Die Abbildung 33 zeigt die untersuchten ML der metallischen Verbindungen InSn(1:1), InBi(6:4) und BiSn(7:3).

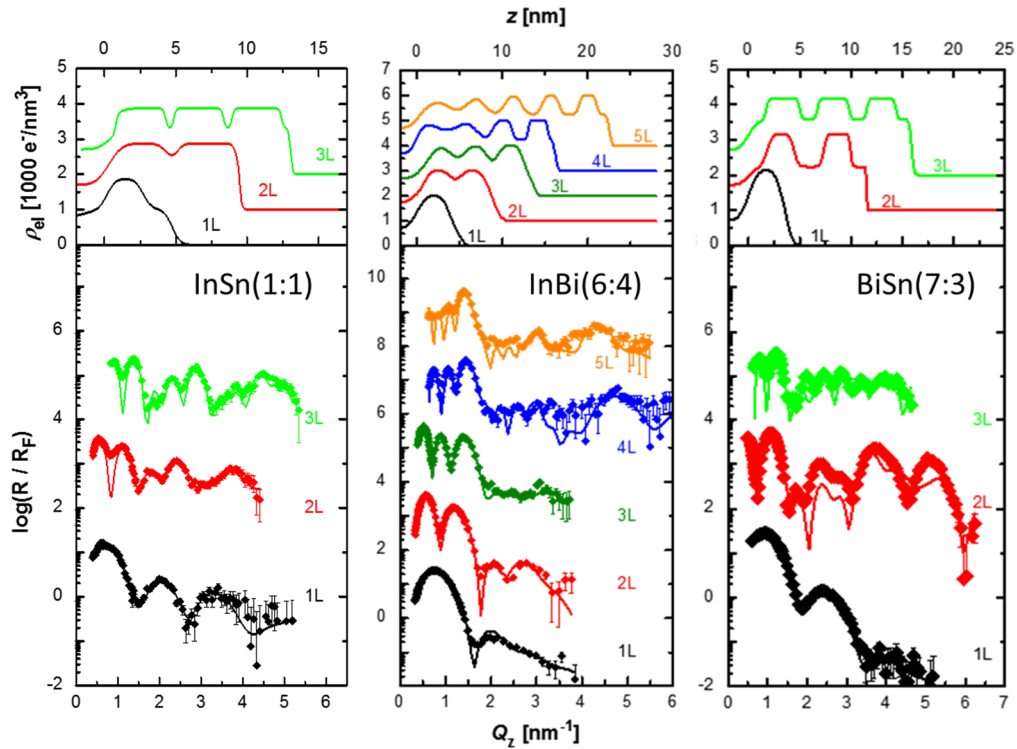


Abbildung 33: Röntgenreflexionsmessungen an InSn(1:1), an InBi(6:4) und an BiSn(7:3).

Das Alter der Filme liegt zwischen 1 und 10 Tagen.

Unten: Gemessene Röntgenreflexionskurven (Fresnel-normiert und vertikal verschoben) von 2D-VHML aus links: InSn(1:1) mit den Schichtsystemen  $N = 1 - 3$  (1L – 3L), mitte: InBi(6:4) mit den Schichtsystemen  $N = 1 - 5$  (1L – 5L) sowie rechts: BiSn(7:3) mit den Schichtsystemen  $N = 1 - 3$  (1L – 3L).

Die Symbole zeigen Datenpunkte und geschlossene Linien zeigen Fitkurven.

Oben: Aus den Röntgenreflexionskurven gewonnene Elektronendichteprofile.

In den Fresnel-normierten Röntgenreflexionskurven (Abbildung 33) sind ebenfalls harmonische Oszillationen (Kiessig-Fringes) zu sehen, aus deren Frequenz sich mit  $d = \frac{2\pi}{\Delta Q_z}$  die Gesamtdicke des 2D-VHML ergibt. Die Erzeugung von Maxima (Bragg-Peaks) in den Röntgenreflexionskurven ist bei dem System InBi(6:4) für die Schichtzahlen  $N = 4$  und  $N = 5$  erkennbar. Gegenüber den anderen beiden Systemen InSn(1:1) und BiSn(7:3) hat das InBi(6:4) ausgewogene Dicken ( $d_M$ ,  $d_{MOxHy}$ ) aus Metall- und Metallhydroxidkomponenten. Die über den gesamten  $Q_z$  – Bereich gleichbleibend hohe Intensität der ML ist für alle drei in Abbildung 33 gezeigten Systeme gegeben. Dies spricht für eine effektive Kompensation der Grenzflächenrauigkeiten mit zunehmender Schichtzahl  $N$  durch alle drei verwendeten Zusammensetzungen. Die abgeschiedenen Materialschichten werden mit steigendem  $N$  innerhalb aller drei Zusammensetzungen sukzessive mikroskopisch glatter. Dies bestätigt sich mit den darüber befindlichen Elektronendichteprofilen, bei denen insbesondere bei InSn(1:1) und BiSn(7:3) Kastenprofile mit hohem Kontrast zwischen den alternierenden Komponenten

(Metall = hoch, Metallhydroxid = niedrig) aufweisen. Allerdings lässt sich bei InSn(1:1) erkennen, dass der Anteil an der Komponente höherer Elektronendichte bedeutend dicker gegenüber dem Anteil mit geringerer Elektronendichte sein muss, was folglich zur Unterbindungen von Bragg-Peaks in den Röntgenreflexionskurven führt.

Auch hier lassen sich die gewonnenen Elektronendichten  $\rho_{el}$  chemischen Verbindungen zuordnen. Berechnet wurde hierbei die Elektronendichte für die metallischen Verbindungen  $\rho_{el}(M)$  als Ausgangsstoff für die gefertigten Schichtsysteme. Es wird hierbei von einer idealen Mischung der Metalle in der flüssigen Phase ausgegangen. Die Berechnung der Elektronendichte der metallischen Komponente wurde nach Formel 43 vorgenommen. Aus dem Fit ermittelte Elektronendichten für die elektronenärmere Komponente (Metallhydroxid) ergeben sich mit  $\rho_{el}(MO_xHy)$ . Die Ergebnisse der Fitprozeduren verweisen ebenfalls auf Strukturen eines metallischen Kerns M aus der entsprechenden Verbindung im nm-Bereich umhüllt von einer wesentlich dünneren Schicht aus Metallhydroxid  $MO_xHy$  im (sub)nm-Bereich. Die Wiederholeinheiten  $d_{rep}$  bestehen aus metallischen  $d_M$  und hydroxidischen  $d_{MO_xHy}$  Anteilen. Die Rauigkeiten, welche mit zunehmenden N kleiner werden, ergeben sich für einen 3L mit  $\sigma_R$ . Ergebnisse der Parameter in Tabelle 3:

Tabelle 3: Fitergebnisse der Röntgenmessungen von InSn(1:1), InBi(6:4) und BiSn(7:3).

| Verbindung | Berechnung                           | Fit-Ergebnisse                            |                   |               |                      |                             |
|------------|--------------------------------------|---|-------------------|---------------|----------------------|-----------------------------|
|            | $\rho_{el}(M)$<br>[Å <sup>-3</sup> ] | $\rho_{el}(MO_xHy)$<br>[Å <sup>-3</sup> ] | $d_{rep}$<br>[nm] | $d_M$<br>[nm] | $d_{MO_xHy}$<br>[nm] | $\sigma_R$ eines<br>3L [nm] |
| InSn(1:1)  | 1.742                                | 1.32                                      | 4.07              | 3.48          | 0.59                 | 0.156                       |
| InBi(6:4)  | 2.006                                | 1.12                                      | 4.22              | 2.33          | 1.89                 | 0.58                        |
| BiSn(7:3)  | 2.163                                | 1.41                                      | 5.17              | 3.03          | 2.14                 | 0.27                        |

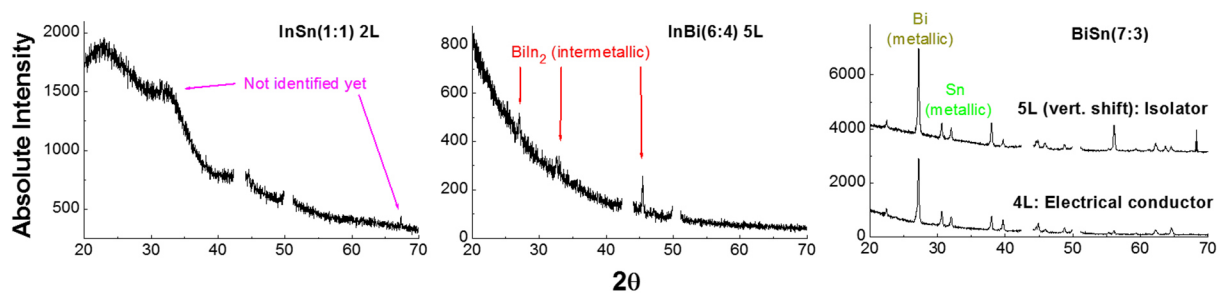
Den Werten in der Tabelle 3 sind folgende Ergebnisse zu entnehmen:

Die Feststellung Bismut trage in den 2D-VHML zur Zunahme der Schichtdicke bei, wird hier nochmals gestützt. Die Verbindung BiSn(7:3) verfügt über einen größeren Anteil an Bismut als die Legierung InBi(6:4) und es ergeben sich größere Schichtdicken. InSn(1:1) zeigt mit dem Rauigkeitswert eines 3L von  $\sigma_R = 0.156$  gegenüber BiSn(7:3) eine nur halb so hohe und gegenüber InBi(6:4) sogar nur eine Viertel so hohe Rauigkeit. Dieser geringen Rauigkeit liegt die relativ ausgeprägte Metallschicht zwischen sehr dünnen Hydroxidschichten zu Grunde (siehe auch Abbildung 33). Es kann damit konstatiert werden, dass sich in den 2D-VHML der

metallische Anteil verantwortlich zeichnet, geringe Rauigkeiten zu erzeugen, wobei die Summe des Metallanteils mit zunehmender Schichtzahl  $N$  die Substratrauigkeiten kompensieren kann.

### Röntgendiffraktion (XRD)

Kristalline Phasen für Mehrschichten, gefertigt aus den metallischen Verbindungen  $\text{InSn}(1:1)$ ,  $\text{InBi}(6:4)$  und  $\text{BiSn}(7:3)$ , konnten registriert werden, wie Abbildung 34 zeigt.



*Abbildung 34: Röntgenbeugungsbilder von 2D-VHML, gefertigt aus links:  $\text{InSn}(1:1)$ , mitte:  $\text{InBi}(6:4)$  und rechts:  $\text{BiSn}(7:3)$ . Die Verbindung  $\text{InSn}(1:1)$  zeigt nicht identifizierbare Beugungspeaks,  $\text{InBi}(6:4)$  besitzt intermetallische Phasen und  $\text{BiSn}(7:3)$  (vertikal verschoben) stellt sich als koexistentielle kristalline Phasen aus Bismut und Zinn dar. Bei  $\text{BiSn}(7:3)$  wird hier eine isolierende Fünffachschicht (5L) und eine elektrisch leitende Vierfachschicht (4L) untersucht.*

Die Lücken bei etwa  $43^\circ$  und  $51^\circ$  entsprechen den Positionen von Cu-Peaks des Kupferbands. Es existieren keine Überlagerungen von Cu-Peaks und Peaks des Filmmaterials an diesen Positionen. Detaillierte Erklärungen hierzu siehe Röntgendiffraktion von Gallium (Kapitel 4.2.1).

Die Beugungsbilder in Abbildung 34 zeigen Filmmaterial mit (partiell)kristallinen Phasen. Bei der Legierung  $\text{InSn}(1:1)$  konnten mit Standardwerten aus Datenbanken die vorhandenen Beugungspeaks nicht identifiziert werden. Bei der Verbindung  $\text{InBi}(6:4)$  gelang der Nachweis einer intermetallischen Verbindung aus  $\text{BiIn}_2$ . Diese ist gleichbedeutend mit der intermetallischen Verbindung, welche bereits bei der Legierung  $\text{GaInBi}(7:2:1)$  beschrieben werden konnte. Die Anzahl an Beugungspeaks sowie das Peak-Hintergrund-Verhältnis sind sehr gering, so dass auch hier davon ausgegangen werden muss, dass bei den gezeigten metallischen Verbindungen  $\text{InSn}(1:1)$  (noch nicht identifiziert) und  $\text{InBi}(6:4)$  (identifiziert als  $\text{BiIn}_2$ ) kristalline Inseln innerhalb einer amorphen Matrix vorliegen. Allerdings konnten bei der Legierung  $\text{InBi}(6:4)$  zwei deutliche Beugungsreflexe registriert werden. Diese sind die zwei Hauptreflexe der intermetallischen Verbindung  $\text{BiIn}_2$  [Kubiak]. Das Massenverhältnis 6/4 der

Legierung InBi(6:4) entspricht einem Molverhältnis In/Bi: 0,732/0,268 und stimmt nahezu mit der Formel  $\text{BiIn}_2$  [Kubiak] überein. Das berechnete Röntgenmuster unter der Annahme zufallsorientierter  $\text{BiIn}_2$ -Domänen [Kubiak] zeigt starke Abweichungen der integralen Intensitätsverhältnisse gegenüber den gemessenen Intensitätsverhältnissen. Daraus lässt sich schließen, dass die gemittelte Orientierung der Streuung an Kristallen durch die mikroskopische Architektur (Gitterstörung oder -Unterstrukturen, Korngröße und Orientierungsverteilung bzw. internes Spannungsniveau) des Filmmaterials -vorliegend als zweidimensionale Schichten- beeinflusst wird.

Wie dem Beugungsbild für das System BiSn(7:3) entnommen werden kann, existieren für die beiden untersuchten Schichtzahlen  $N = 4$  und  $N = 5$  eine Fülle von Beugungspeaks, die aufgrund von Referenzdaten aus Datenbanken eindeutig metallischen Bismut in rhomboedrischer Konfiguration und metallischen Zinn in tetragonaler Konfiguration zuordnen sind. Eine Besonderheit ergibt sich bei dem direkten Vergleich der hier abgebildeten Schichtsysteme, das Schichtsystem  $N = 4$  wurde als elektrischer Leiter gemessen, das Schichtsystem  $N = 5$  hingegen ist ein elektrischer Isolator (gemessen bei  $U = 0 - 10 \text{ V}$ ). Die hier gezeigten Filme sind die Gleichen, wie in Abbildung 32 rechts bei den Absorptionsmessungen zu sehen (4L = blaue geschlossene Linie, 5L = cyanfarbige gestrichelte Linie). Dies besagt, dass trotz steigender Schichtzahl, für den Fall verringerten Metallgehalts in den 2D-VHML, geringere Absorptionen sowie schlechtere (keine) elektrischen Leitfähigkeiten gemessen werden. Aufgrund der Vielzahl an Beugungspeaks ist es bei dem System BiSn(7:3) erstmalig möglich, ausführliche Auswertungen vorzunehmen und die Massenverhältnisse der verwendeten Komponenten innerhalb der 2D-VHML zu prüfen. Außerdem kann die geringere Leitfähigkeit eines größeren Schichtsystems ( $N = 5$ ) gegenüber eines kleineren Schichtsystems ( $N = 4$ ) erklärt werden.

Die Beugungsmuster der hochkristallinen Filme aus Mehrschichtsystemen ( $N = 4$  und  $N = 5$ ) der Legierung BiSn(7:3) repräsentieren eine Mischung aus zwei kristallinen Metallphasen, Bi [Cucka] und Sn [Allison]. Die gemessenen Gitterparameter von Sn und Bi (Tabelle 4) entsprechen den Werten der Gitterparameter von tetragonalem Sn [Allison] und rhomboedrischem Bi [Cucka].

Tabelle 4: Ergebnisse der Röntgendiffraktion der Legierung BiSn(7:3).

| Legierung<br>BiSn(7:3) | Sn $a_0/\text{\AA}$ | Sn $c_0/\text{\AA}$ | Bi $a_0/\text{\AA}$ | Bi $c_0/\text{\AA}$ | Massen-<br>verhältnis<br>Bi/Sn |
|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|
| 4L (= elektr. Leiter)  | 5.837               | 3.185               | 4.545               | 11.878              | 1.7                            |
| 5L (= Isolator)        | 5.844               | 3.189               | 4.543               | 11.864              | 2.2                            |
| Sn [Allison]           | 5.8346              | 3.1817              | -                   | -                   |                                |
| Bi [Cucka]             | -                   | -                   | 4.546               | 11.862              |                                |

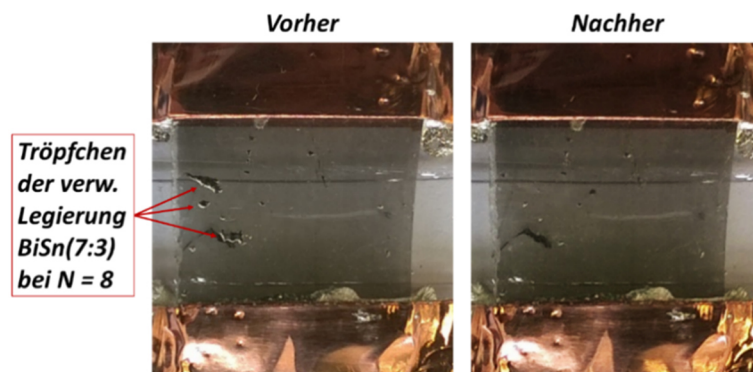
Die quantitative Röntgenphasenanalyse zeigt einen bemerkenswerten Unterschied im Bi/Sn – Massenverhältnis, welcher die Erklärung für die von der Norm (ansteigende Schichtzahl N = ansteigende elektrische Leitfähigkeit) abweichenden elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften liefert. In dem 5L-Film (elektrischer Isolator) beträgt das Bi/Sn - Massenverhältnis 2,15 und ist somit dem Massenverhältnis der Zusammensetzung mit dem Wert 2,33 sehr ähnlich. D.h. die abgeschiedenen 2D-VHML reproduzieren die Massenverhältnisse der Elemente bei der vorherigen Aufbereitung des Einschmelzens der Elemente. Der 4L-Film (elektrischer Leiter) enthält jedoch im kristallinen Teil des Films geringere Bi-Mengen. Dieses Massenverhältnis beträgt 1,73. (Die elektrische Leitfähigkeit von metallischem Sn ist eine Größenordnung höher als die el. Leitfähigkeit von Bi ( $\sigma_{Bi} = 9.34 \cdot 10^5 \text{ Sm}^{-1}$ ,  $\sigma_{Sn} = 8.33 \cdot 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ ). Die elektrische Leitfähigkeit des 4L-Systems könnte durch den höheren Anteil an Zinnkristallen erklärt werden. D.h., dass der höhere Anteil an Zinnkristallen die elektr. Eigenschaften dieser Filme aus BiSn(7:3) dominiert und die Elektronenleitung über die Zinnkristalle realisiert wird. Der voneinander gelöste Kristallwachstumsprozess der Sn- und Bi- Kristalle innerhalb der 2D-VHML aus BiSn(7:3) erklärt sich unter Hinzunahme der Erkenntnisse der Röntgenreflektometrie (Abbildung 33 rechts) wie folgt:

Die 2D-VHML aus BiSn(7:3) werden bei Temperaturen ( $T_{\text{metal}}$  und  $T_{\text{subs}} = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ) weit über der Schmelztemperatur der Legierung BiSn(7:3) ( $T_{\text{melt}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$  [Vizdala]) abgeschieden. In Wechselwirkung mit den Molekülen der Atmosphäre bildet sich instantan eine Hydroxidschicht als Festkörper an der Luftgrenzfläche aus, die wiederum als Substrat für die nächste Beschichtung dient. Ist die Präparation abgeschlossen und die Filme werden von der Heizplatte entfernt, setzt der Kristallisationsprozess des metallischen Anteils aufgrund der fortschreitenden Abkühlung der Filme ein. Die Kristalle durchstoßen dabei einzelne Schichthorizonte der (Hydr)oxide und nehmen Raum über die gesamte Multischicht ein. Dies führt, wie die Röntgenreflektometrie in Abbildung 33 rechts zeigt, zur Abnahme der



Replizierbarkeit der Schichtstrukturen und daran gekoppelt zur Verhinderung von Bragg-Peaks.

Die 2D-VHML aus BiSn(7:3) bieten als einziges Filmmaterial die Möglichkeit, (Mikro)-Tröpfchen (können bei hohen Schichtzahlen, je nach Material bei  $N > 3$  an der Luftgrenzfläche zurück bleiben) nach der Präparation auf der Oberfläche der 2D-VHML zu entfernen. Dies kann rein mechanisch mit einer Pinzette vorgenommen werden. Die ausgehärteten Tröpfchen werden von der Oberfläche abgeklaut. Da sie keine feste Verbindung mit der darunter liegenden, obersten Schicht des 2D-VHML eingehen, können diese Rückstands- und Defektfrei entfernt werden. Hierzu siehe Abbildung 35.



*Abbildung 35: Vorher-Nachher-Vergleich der mechanischen Entfernung von verfestigten Tröpfchen auf der Filmoberfläche einer Achtfachschicht ( $N = 8$ ) gefertigt aus BiSn(7:3).*

Neben der relativ hohen Schmelztemperatur des verwendeten Materials (Tröpfchen sind bei Raumtemperatur verfestigt), liefert insbesondere das entsprechende Beugungsdiagramm der XRD Messung eine Begründung für dieses Phänomen. Wie mit den XRD-Messungen in Abbildung 34 nachgewiesen werden konnte, liegen innerhalb der 2D-VHML aus BiSn(7:3) koexistierende Kristallsysteme von Bismut und Zinn vor. Die Elemente sind im Festkörper also vollständig entmischt. Demnach ist auch die Oxidhaut des verfestigten Tröpfchens auf der Oberfläche der Filme nicht „verwachsen“ mit der darunter liegenden Schicht des 2D-VHML und lässt sich mechanisch entfernen.

#### Elektrische Leitfähigkeitsmessung (DC)

Zur Ermittlung der elektrischen Eigenschaften wurden Zeitreihen des Flächenwiderstands  $R_s$  aufgenommen und daraus berechnete Zeitreihen des spezifischen Widerstands  $\rho$  erzeugt. Für die Berechnung von  $\rho$  wurden die ermittelten Gesamtschichtdicken  $d$  aus den XRR Messungen

genutzt. Über Zeiträume von mehreren Wochen konnte die Langzeitstabilität der produzierten 2D-VHML aus InSn(1:1), InBi(6:4) sowie BiSn(7:3) dokumentiert und deren elektrische Eigenschaften bei einer Luftfeuchtigkeit von  $H = 40 - 60\%$  r.h. analysiert werden, wie die folgende Abbildung 36 zeigt.

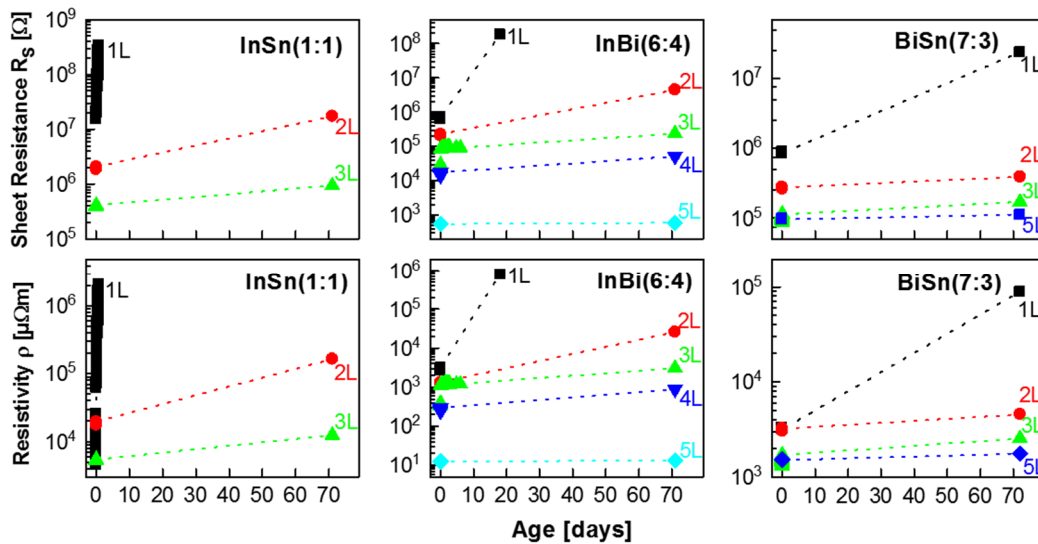


Abbildung 36: Oben: Zeitabhängiger Flächenwiderstand für links: InSn(1:1)-Multischichten mit  $N = 1 - 3$  (1L – 3L), mitte: InBi(6:4)-Multischichten mit  $N = 1 - 5$  (1L – 5L) und rechts: BiSn(7:3)-Multischichten mit  $N = 1 - 3$  und 5 (1L – 3L, 5L).

Unten: Aus den Daten (oben) berechneter zeitabhängiger spezifischer Widerstand für links InSn(1:1)-Multischichten mit  $N = 1 - 3$  (1L – 3L), mitte: InBi(6:4)-Multischichten mit  $N = 1 - 5$  (1L – 5L) und rechts: BiSn(7:3)-Multischichten mit  $N = 1 - 3$  und 5 (1L – 3L, 5L). Bei BiSn(7:3) werden nur die elektrisch leitfähigen Filme dargestellt.

Die in Abbildung 36 dargestellten Langzeitmessungen zeigen, dass die Zunahme des Flächenwiderstands mit der Zeit auch für 2D-VHML ohne Galliumanteil gegeben ist. Auch hier zeigt die Monoschicht ( $N = 1$ ) eine kontinuierliche Zunahme von  $R_s$ . Bei InSn(1:1) ist diese Entwicklung unvergleichbar schnell abgelaufen. Binnen 1h hat der  $R_s$  um 1,5 Größenordnungen zugenommen. Die Monoschicht von InBi(6:4) zeigt nicht ganz so ausgeprägte Anomalien, jedoch verliert diese ebenfalls sehr zügig ihre elektrische Leitfähigkeit. Innerhalb von 20 Tagen wächst der  $R_s$  um zwei Größenordnungen. Die Monoschicht von BiSn(7:3) hingegen steigert den  $R_s$  nur um etwa eine Größenordnung und es benötigt dafür auch über 70 Tage. Die gesteigerte Langzeitstabilität, welche bereits bei den Legierungen GaInBi(x:y:z) diskutiert wurde, wird durch diese Messungen nochmals untermauert. Trotz seiner geringeren elektrischen Leitfähigkeit im Volumenmaterial gegenüber bspw. Zinn scheint Bismut aufgrund seines positiven Normalpotentials (siehe

Kapitel 4.1.1) eine Schutzfunktion für die 2D-VHML innerhalb der Legierung BiSn(7:3) auszuüben und trägt dazu bei, die elektrische Leitfähigkeit der 2D-VHML über längere Zeiträume beizubehalten.

#### 4.3.2 Schlussfolgerung

Über reines Gallium sowie binäre bzw. ternäre Legierungen mit Galliumanteil hinaus können 2D-VHML mit der vorgestellten Beschichtungsmethode iFCaFW präpariert werden. Bei den für diese Arbeit angefertigten und untersuchten Schichten wurden die Elemente Bismut, Indium und Zinn zu den Legierungen InSn(1:1), InBi(6:4) und BiSn(7:3) kombiniert und erfolgreich 2D-VHML bis zu Schichtzahlen von  $N = 5, 6$  und  $8$  aus diesen Materialien hergestellt.

In direktem Vergleich der drei vorgestellten Legierungen InSn(1:1), InBi(6:4) und BiSn(7:3), stellt sich letztgenannte als effektivste heraus, was die Präparationsfähigkeit betrifft. In Punkto elektrischer Leitfähigkeit sind sich alle drei ähnlich, unterscheiden sich aber stark zu den Legierungen mit Gallium als Bestandteil. Den Gallium- bzw. Gallium-haltigen Filmen gegenüber, verfügen sie über höhere spezifische Widerstände bei geringerer optischer Transparenz. Die geringere Transparenz ist hierbei auf die größeren Schichtdicken zurück zu führen.

Alle drei Filmmaterialien (InSn(1:1), InBi(6:4), BiSn(7:3)) besitzen (partiell)kristalline Phasen und geben gleichermaßen die schlechtesten elektrischen Leiter unter den getesteten Materialien ab.

Wie bereits erwähnt, ist die Möglichkeit (Mikro-) Tröpfchen entfernen zu können ein Alleinstellungsmerkmal von BiSn(7:3) - Multischichten, welches ausschließlich bei diesen Filmen beobachtet werden konnte. Bei Versuchen, Tröpfchen von der Oberfläche von Filmen anderer Elemente bzw. Legierungen zu entfernen, wurde festgestellt, dass dabei Restmaterial des Tröpfchens auf der Filmoberfläche zurück bleibt. Das erscheint schlüssig, da sämtliche anderen Filmmaterialien entweder (röntgen)amorph sind oder über gemeinsame Kristallstrukturen (intermetallische Verbindungen im festen Zustand) verfügen. Qualitative Optimierungen der Oberflächengüte lassen sich durch mechanisches Entfernen von Tröpfchen, also nur bei der Anwendung des Materials BiSn(7:3), auf den Filmen dokumentieren.

#### 4.4 Herstellung und Untersuchungen von photoaktiven 2D-VHML aus Bismut (Bi)

Beschichtungen von Mono- bis Vierfachsichten ( $N = 1 - 4$ ) in Form von 2D-VHML wurden aus Bismut auf Kalk-Natron-Glassubstraten, bei den beschriebenen Temperaturen (siehe Kapitel 4.1.2, Tabelle 1), hergestellt. Die wesentlichen Unterschiede zu den bisher gezeigten 2D-VHML aus Gallium sowie binären und ternären Legierungen mit/ohne Galliumanteil liegen in der höheren Transparenz, der geringeren elektrischen Leitfähigkeit und vor allem in der Photoaktivität, welche nur 2D-VHML, gefertigt aus reinem Bismut, aufweisen. Die Photoaktivität des Materials motiviert weiterführende Experimente, als nur die, die bei den bisherigen Filmen aufgezeigt wurden, wie die folgenden Kapitel darstellen werden. Die Struktur der Energieniveaus in photoaktiven Materialien ist komplexer als in nicht-photoaktiven Materialien. Um dies zu verdeutlichen wurde neben dem folgenden Kapitel 4.4.1 auch das Kapitel 4.4.2 zu den Halbleiterphysikalischen Grundlagen eingegliedert.

##### 4.4.1 Stand der Forschung bezüglich dünner Bismutschichten

Technologisch vielversprechende Werkstoffe sind dünne Filme aus Bismut Bi und/oder Bismutoxid  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Aus diesen Stoffen wurden in jüngster Vergangenheit erfolgreich Nanomaterialien, wie Nanoröhren, -drähte, -kugeln und -filme mit unterschiedlichen Methoden hergestellt und analysiert [Hincapié]. Eine interessante Entdeckung ist der nachgewiesene Übergang von einem Halbmetall zu einem Halbleiter bei Bismut-Nanodrähten bei einer Dicke von  $d = 55 \text{ nm}$  [Konopko] und bei Bismut-Nanofilmen bei einer Dicke von  $d = 28 \text{ nm}$  [Gribanov]. Neben den Halbleitereigenschaften bei ultradünnen 2D-Bismut-Nanoschichten [Daeneke] wurden an  $2 \text{ nm}$  dicken Bismut-Flakes starke Photolumineszenzeffekte gekoppelt an Photoemissionen im sichtbaren Wellenlängenbereich beschrieben [Hussain].

Ein Hauptproblem der kommerziellen Anwendung elektronischer Bauelemente aus Bismut- bzw. Bismutoxid sind, für den Fall von Anwendungen in Form dicker Schichten bspw. bei Festoxid-Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells), die notwendigen hohen Arbeitstemperaturen. Der Grund für die hohen Arbeitstemperaturen bei Festoxid-Brennstoffzellen aus Bismutoxid ist ein interner Phasenübergang ( $\alpha \rightarrow \delta$ ) des verwendeten polymorphen Bismuthoxid  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bei einer kritischen Temperatur von  $T_c = 978 - 1013 \text{ }^\circ\text{C}$  [Khartona]. Oberhalb von  $T_c$  existiert die hochdiffusive bzw. hochleitfähige, aber

thermodynamisch instabile Modifikation  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  transformiert das Material in die Modifikation  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , allerdings verfügt diese über vergleichsweise geringe Ionenleitfähigkeit. Um die Modifikation  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  zu stabilisieren, werden Dotierungselemente insbesondere aus Seltenen Erden verwendet [Khartona]. Dennoch arbeiten herkömmliche Festoxid-Brennstoffzellen aus Bismutoxid mit hinreichend effektiven Ionenleitfähigkeiten bei einer Arbeitstemperatur von weit über 400 °C [Lavine]. Diese Temperaturen innerhalb einer Brennstoffzelle zu erzeugen und aufrecht zu erhalten kostet erheblichen Energieaufwand. Eine positive Bilanz der Erzeugung von Energie mittels einer Festoxid-Brennstoffzelle ist nur für den Fall gegeben, dass die Brennstoffzelle mehr Energie produziert, als sie zum Betrieb selbst verbraucht. Die Reduzierung dieser notwendigen Arbeitstemperaturen ist daher eine Herausforderung im Wettlauf um eine nachhaltige Energieversorgung [Lavine]. Die elektrische Leitfähigkeit in gut abgestimmten Bismutoxid-Heterostrukturen, wie 20ESB oder 8Dy4WSB (= mit Oxiden Seltener Erden - Erbiumoxid, Dysprosiumoxid - stabilisierte Bismutoxide  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ), werden bei einer Arbeitstemperatur von 200 – 800 °C mit  $2,8 \cdot 10^{-3}$  bis  $41 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  bzw. mit  $1,4 \cdot 10^{-2}$  bis  $56 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  beschrieben [Jiang]. Hierbei ist innerhalb einer Bismutoxid-basierten Brennstoffzelle ausschließlich das doppelt negativ geladene Sauerstoff ( $\text{O}^{2-}$ ), das mobile und für die elektrische Leitfähigkeit verantwortliche Ion.

Der Grund für die relativ gute Ionenleitfähigkeit bei höheren Temperaturen ist die Raumstruktur von  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , eine Fluorit-Struktur mit statistisch verteilten O – Atomlücken [Holleman]. Durch diese Fehlstellen können Sauerstoffatome durch das Kristallgitter diffundieren. Die folgenden Kapitel werden u.a. zeigen, ob das Polymorph  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  und die damit verbundene gute Ionenleitfähigkeit auch bei Raumtemperatur stabil vorliegen kann.

Ein weiteres Hauptproblem kommerzieller Anwendung elektronischer Bauelemente in Form (ultra)dünner Schichten, aus Bismut- bzw. Bismutoxid ist die bisher zu geringe nutzbare Fläche. Die geringen Flächen beschränken den Einsatz des Materials für Anwendungen bei denen der Photoeffekt oder die Photolumineszenz genutzt werden. Diese Effekte treten bei Bismut- bzw. Bismutoxid ausschließlich bei sehr geringen Schichtdicken zum Vorschein. Beispielsweise existieren Beschichtungen aus Bismut, die mittels Heißpresstechnik (eine Form des Benetzungsverfahrens) auf Siliciumsubstraten aus Bismutnanopartikeln hergestellt wurden. Es wurden beschichtete Flächen im  $\mu\text{m}^2$ -Bereich aus Schichten mit wenigen nm dicke nachgewiesen [Hussain]. Hier eröffnet die, in dieser Arbeit vorgestellte Präparationsmethode

neue Möglichkeiten größere Flächen ultradünner Schichten aus Bismut- bzw. Bismut(hydr)oxid herzustellen.

Weitere Anwendungen ultradünner Bismut bzw. Bismutoxidschichten sind im Bereich atmosphärischer Parameter, insbesondere als Luftfeuchte- oder allgemein als Gasmoleküldetektoren vorstellbar. Die, der Anwendung vorausgesetzte Sensitivität, bspw. gegenüber H<sub>2</sub>O – Molekülen, konnte für dünne Bismutschichten auf elektrisch leitenden Substraten nachgewiesen werden [Condurache-Bota]. Eine Erklärung liefert die Sauerstoffaffinität bestimmter Metallfilme, darunter auch Bismutfilme. Hierbei werden Sauerstoffatome aus der Atmosphäre aufgenommen und in die porösen Strukturen des Materials eingelagert [Condurache-Bota]. Die folgenden Kapitel thematisieren u.a. die Luftfeuchtesensitivität von ultradünnen Bismutschichten, gemessen auf elektrisch nicht-leitfähigen Substraten.

#### 4.4.2 Halbleiterphysikalische Grundlagen

Zur Beschreibung der auftretenden Effekte bei den produzierten 2D-VHML aus Bismut ist die Darstellung einiger Aspekte der (Halb)leiterphysik notwendig.

Der Photoaktivität der 2D-VHML liegt der lichtelektrische Effekt (Photoeffekt) zu Grunde. Man unterscheidet zwischen der Photoionisation sowie dem externen- und internen lichtelektrischen Effekt.

##### Photoionisation und äußerer Photoeffekt

Die Photoionisation betrifft die Dissoziation von Molekülen durch Bestrahlung von Photonen sowie die Abspaltung von Elektronen aus Atomen mit Energien größer als die Dissoziationsenergie des Moleküls bzw. größer als die Bindungsenergie des Atoms. Der externe Photoeffekt entspricht der Arbeit einer Kathode, es werden Elektronen aus der Metalloberfläche durch Bestrahlung bzw. genügend hoher Beschleunigungsspannung heraus gelöst. Eine theoretische Abhandlung des Photoeffektes wurde von A. Einstein vorgenommen, dessen zentrale Aussage die folgende Formel (heutige Formulierung) [Herrmann] darstellt:

Formel 45 
$$\frac{m}{2}v^2 + q\phi = h\nu$$

Hierbei entspricht der erste Term der kinetischen Energie des Photoelektrons,  $q$  der Elementarladung,  $\phi$  dem Austrittspotential, wobei der Term  $q\phi$  als photoelektrische Austrittsarbeit bezeichnet wird.

Ein bekannter Versuchsaufbau für den Nachweis des äußeren Photoeffekts ist die Gegenfeldmethode. Mit der Gegenfeldmethode kann die Austrittsarbeit der angeregten Elektronen detektiert werden. Anhand der spezifischen Energien konnte nachgewiesen werden, dass jedes Metall über eine spezifische Austrittsarbeit und damit über spezifische Bindungsenergien verfügt. Eine Erweiterung dieses Versuchs zur Darstellung der gequantelten Energien im Zusammenhang mit dem Planckschen Wirkungsquantum konnte erstmals mit der von Robert A. Millikan entwickelten Lichtgeraden, einer linearen Funktion, die die kinetische Energie der ausgetretenen Elektronen mit der eingestrahlichten Frequenz der Photonen ins Verhältnis setzt, bestätigt werden. Die Formel [Herrmann] hierzu lautet:

$$\text{Formel 46} \quad E_{kin\ max} = f(\nu) = q(U_{max} + K_p) = h\nu - q\phi = h\nu - W$$

Es ist  $U_{max}$  die maximale notwendige Gegenspannung,  $K_p$  das Kontaktpotential zwischen Anode und Kathode (Korrekturfaktor),  $W = q\phi =$  photoelektrische Austrittsarbeit.

Wird  $U_{max}$  [V] als Funktion der Lichtfrequenz  $\nu$  [ $s^{-1}$ ] aufgetragen, erhält man die sogenannte Lichtgerade in Abbildung 37.

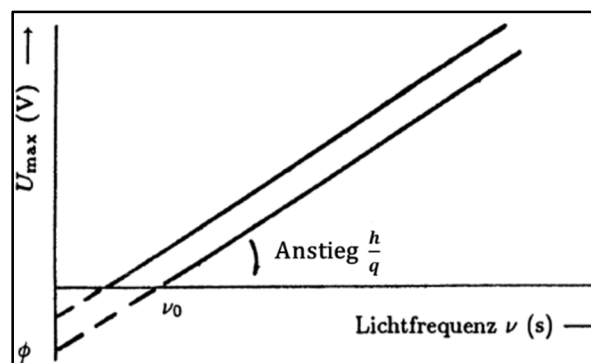


Abbildung 37: Lichtgerade, zeigt maximale Anlaufspannung  $U_{max}$  als Funktion der Lichtfrequenz  $\nu$ , schematisch für zwei Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten. Aus den Schnittpunkten der Abszisse ergibt sich die Grenzfrequenz  $\nu_0$  und aus dem Schnittpunkt der Ordinate das Austrittspotential  $\phi$ , der Anstieg der Funktionen ergibt den Quotienten aus Wirkungsquantum  $h$  und Elementarladung  $q$ . (Entnommen aus Referenz [Herrmann]).

Millikan konnte damit beweisen, dass alle Metalle unterschiedliche Grenzfrequenzen  $\nu_0$  sowie Austrittspotentiale  $\phi$  besitzen, jedoch die Steigung für alle Metalle mittels Planckschen

Wirkungsquantum  $h$  identisch ist. Für  $h$  konnte Millikan aus der Mittelung der Ergebnisse für die Elemente K, Na und Li den Wert von  $h = 6,57 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}$  berechnen [Millikan].

Eine messtechnische Bestätigung für das Plancksche Wirkungsquantum mit  $h = 6,626... \cdot 10^{-27} \text{ erg s}$  ( $= 6,626... \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ ) war damit erstmalig geliefert.

### Das Bändermodell und der innere Photoeffekt – Photovoltaisches Prinzip und Photoleitung

Bei einzelnen Atomen existieren diskrete Energieniveaus mit definierten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen (Schrödingergleichung). Bei Festkörpern existieren Wellenvektorzustände und keine definierten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen. Es kommt zu Überlappungen der Energieniveaus der Elektronen der Atome, wodurch Energiebänder, wie Valenz- und Leitungsband (zu sehen in Abbildung 38) ausgebildet werden.

Anders als beim bisher beschriebenen äußeren Photoeffekt, ist beim inneren Photoeffekt kein Ausschlagen von Elektronen durch Ionisation der Oberflächen mittels Bestrahlung elektromagnetischer Wellen aus dem Material heraus maßgeblich. Der innere Photoeffekt kann nochmals aufgeteilt werden in das Photovoltaische Prinzip und das Prinzip der Photoleitung. Für die Realisierung des Photovoltaischen Prinzips sind aneinander gebrachte, entgegengesetzt dotierte Halbleitermaterialien notwendig, bei denen sich der p/n – Übergang ausbildet und eine Raumladungszone definiert wird. Die Trennung der Ladungsträger hat die Entwicklung eines Potentials zur Folge, womit über einen eintreffenden Photonenstrom ein elektrischer Strom, durch einen an der Grenze der Raumladungszone ablaufenden Elektronenabfluss, generiert wird. Den beschriebenen p/n – Übergang nutzt man bspw. zur Energiegewinnung durch Solarzellen (Photovoltaik).

Die Photoleitung hingegen ist das einfachere Prinzip, bei dem Ladungsträgerpaare im Halbleiter angeregt sowie getrennt werden und zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen, insofern eine (geringe) Vorspannung an den Halbleiter angelegt ist [Wagemann]. Die Ladungsträger werden damit innerhalb des angelegten elektrischen Felds zu den angeschlossenen Polen orientiert. Ein mittels Photoleitung realisiertes optoelektronisches Bauelement ist der sogenannte Fotowiderstand (LDR = Light-Depending-Resistor).

Der innere Photoeffekt bzw. die Photoleitung kommt bei den, in dieser Arbeit beschriebenen 2D-VHML aus Bismut zum Tragen. Er wird bestimmt durch Anregung von Elektronen aus dem



gebundenen (Valenzband-) in den quasi freien (Leitungsband-) Zustand und kann mit dem Energiebändermodell (Abbildung 38) beschrieben werden. Die hier behandelten Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband werden als Interbandübergänge bezeichnet, daneben existieren Intrabandübergänge, bei denen Ladungsträger innerhalb des gleichen Energiebands (Valenz- oder Leitungsband) thermisch angeregt werden. Bei den Interbandübergängen werden durch Anregung von Photonen sogenannte Elektronen-Loch-Paare generiert [Paul1]. Die Frequenz  $\nu$  des Photons muss für die Anregung eines Elektron-Loch (-Defektelektron) -Paares hinreichend groß sein und mindestens dem Quotienten aus direkten Bandabstand  $E_g$  des Materials und dem Wirkungsquantum  $h$  entsprechen. Damit gilt für die Definition der notwendigen Grenzfrequenz  $\nu_{gr}$  [Wagemann]:

Formel 47 
$$\nu \geq \frac{E_g}{h} = \nu_{gr}$$

Der Begriff Bandabstand deutet bereits auf eine andere Gruppe von Materialien. Der innere Fotoeffekt zeugt von Materialien, deren Fermi-Niveau  $E_F$  zwischen Valenz- und Leitungsband liegt, ohne diese zu kreuzen. Anders als bei der Gruppe Metalle, welche charakterisiert sind durch Überschneidungen der Energieniveaus des Valenz- und Leitungsbands, sind der innere Photoeffekt typisch für Eigenhalbleiter-Elemente wie Si oder Ge sowie für Verbindungshalbleiter wie GaAs oder CdS. Es sind also meist reine Halbmatalle bzw. Verbindungen aus Halbmetallen oder Nichtmetallen. Zu große Bandabstände sprechen allerdings für Isolatoren, bei denen auch mittels Bestrahlung bzw. Temperaturzufuhr keine Ladungsträger über das Valenzband  $E_V$  hinaus in das Leitungsband  $E_L$  angeregt werden können (allerdings können auch Isolatoren bei extremen Spannungen bzw. Temperaturen elektrisch leitfähig sein). Eine Unterscheidung der elektrischen Merkmale anhand der Elektronenenergie ist schematisch in Abbildung 38 zu sehen.

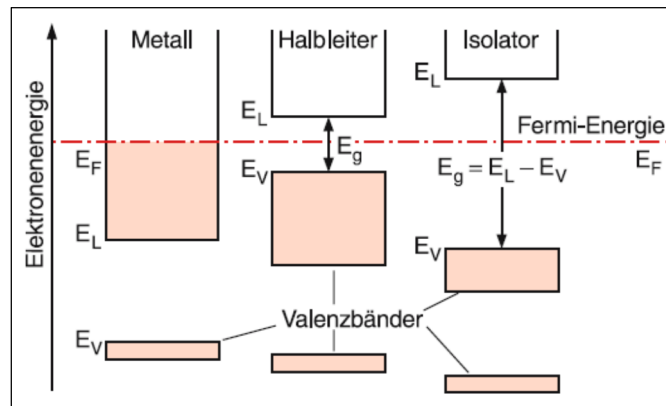


Abbildung 38: Bändermodell für elektrische Leiter (Metalle), Halbleiter und Isolatoren.  
(Schema entnommen aus Referenz [Demtröder2]).

Die Gemeinsamkeit zwischen Halbleiter und Isolator ist ein voll besetztes Valenzband und ein komplett unbesetztes Leitungsband bei  $T = 0 \text{ K}$ . Halbleiter jedoch, können durch Strahlung, optisch bei direkten Halbleitern bzw. kombiniert optisch/thermisch bei indirekten Halbleitern zu Paarbildung und Ladungsträgermigration angeregt werden, bei denen die Elektronen den Bandabstand (klein bei Halbleitern) in das Leitungsband überwinden können.

Das dem angeregten Elektron komplementäre Teilchen, das Defektelektron (am ionisierten Atom), verbleibt im Valenzband und trägt dort indirekt zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei, indem diese „Lokalität“ mit Elektronen ursprünglich niedriger Energie aus dem Valenzband aufsteigend aufgefüllt werden kann.

Der typische Bandabstand für Halbleiter liegt für Halbleiter mit direktem Bandabstand im Bereich von  $0,17 \text{ eV}$  (InSb) bis  $6,2 \text{ eV}$  (AlN) und für Halbleiter mit einem indirekten Bandabstand im Bereich von  $0,661 \text{ eV}$  (Si) bis  $3,23 \text{ eV}$  (SiC) bzw.  $6,4 \text{ eV}$  (BN) [Hudgins]. Die Gruppe der Materialien, die elektronisch nicht als klassische Metalle beschrieben werden können und über einen Bandabstand von  $E_g = 0$  verfügen, werden als Halbmetalle bezeichnet [Klingshirn].

Wie bereits aufgezeigt, existieren unter den Halbleitern verschiedene Anregungsmechanismen, die durch *direkt* bzw. *indirekt* ausgedrückt werden. Direkte Halbleiter verfügen über einen Bandabstand, bei dem ein Elektron ausschließlich durch optische Anregung in das Leitungsband angehoben werden kann, es wird lediglich die Energie  $E$  des Elektrons erhöht, dessen Impuls  $p$  bleibt erhalten. Dies ist ein Zwei-Teilchen-Prozess, an dem nur ein Photon ausreichend hoher Energie und ein Elektron involviert sind. Bei indirekten Halbleitern ist neben der optischen- auch eine thermische Anregung notwendig, um das

Elektron in ein Niveau innerhalb des Leitungsbands zu heben. Neben der Erhöhung der Energie  $E$  des Elektrons, wird auch dessen Impuls  $p$  notwendigerweise geändert, womit sich der Wellenvektor des Elektrons im Potential der Atomrümpfe verschiebt. Dies ist ein Drei-Teilchen-Prozess, bei dem ein Photon sowie mindestens ein Phonon (Gitterschwingung) an einem Elektron Arbeit verrichten und dieses in das Leitungsband anregen.

Im Kontext der Festkörperphysik wird der Impuls  $p$  im reziproken Raum durch den Wellenvektor  $\vec{k}$  beschrieben. Die formelle Beziehung [Demtröder2] ergibt sich mit dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  aus:

Formel 48 
$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

Um die weiteren Ausführungen ohne detaillierte quantenmechanische Beschreibungen verstehen zu können, ist ein semi-klassischer Ansatz zu wählen. Es wird der Begriff der effektiven Masse  $m^*$  für die Teilchen, hervorgegangen aus der angeregten Paarbildung eingeführt, wobei  $m_e^*$  die effektive Elektronenmasse und  $m_p^*$  die effektive Defektelektronenmasse beschreibt. Die Energien der Elektronen  $E_e(k)$  bzw. Defektelektronen  $E_p(k)$  lassen sich mit dem Wellenvektor  $k$  wie folgt durch parabolische Gleichungen [Demtröder2] der Energiedispersion beschreiben. Illustration hierzu in Abbildung 39.

Formel 49 
$$E_e(k) = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (k - k_{01})^2 \text{ bzw. } E_p(k) = \frac{\hbar^2}{2m_p^*} (k - k_{02})^2$$

Der Ansatz mittels effektiver Masse ist eine Näherung der komplizierten Bandstruktur bis zu Termen quadratischer Ordnung. Innerhalb eines Festkörpers existieren alle Elektronen und damit auch Leitungselektronen im Potential ihrer Atomrümpfe wobei sie um ihre Ruhelage schwingen. Der Scheitelpunkt der Parabeln fällt mit dem Energiemaximum im Valenzband für Defektelektronen und im Leitungsband für Elektronen mit dem Energieminimum zusammen. Damit sind die Parabeln im Valenzband nach unten und die Parabeln im Leitungsband nach oben geöffnet. Der Term der effektiven Masse  $m_e^*$  bzw.  $m_p^*$  gibt dabei den Formfaktor (stauchen/strecken) für die Energieparabeln in Abbildung 39.

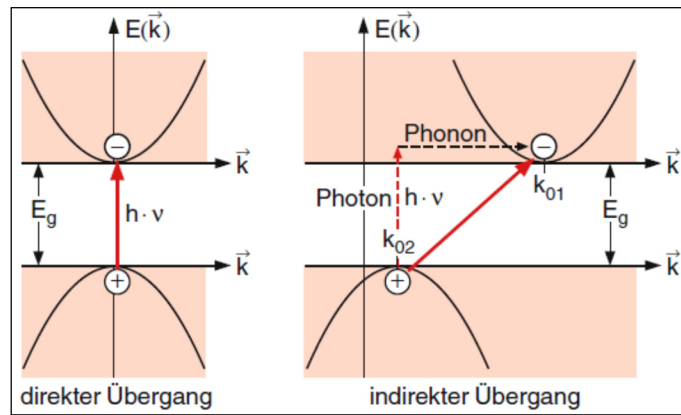


Abbildung 39: Beschreibung des direkten- und indirekten Übergangs in Eigenhalbleitern (Schema entnommen aus [Demtröder2]).

Die Abbildung 39 differenziert zwischen direktem- und indirektem Übergang. Beim direkten Übergang (links) wird Paarbildung (Elektron + Defektelektron) durch Photonen der Frequenz  $h\nu \geq E_g$  bei gleichem Wellenvektor  $\vec{k}$  angeregt, wobei das Elektron in die energetisch höher gelegenen Niveaus des Leitungsbandes springt. Das Defektelektron ist der verbleibende leere Platz in den Energieniveaus des Valenzbandes.

Beim indirekten Übergang wird Paarbildungen durch Photonen der Frequenz  $h\nu \geq E_g$  angeregt, aber nur, wenn auch mindestens ein Phonon zur Anregung zur Verfügung steht. Der Grund ist die Asymmetrie der Energielandschaft von Valenz- und Leitungsband im indirekten Halbleiter. Bei den indirekten Halbleitern liegen das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes nicht beim selben Wellenvektor, es besteht also eine Differenz zwischen den Wellenvektoren  $\Delta k$ . Die Paarbildung kann hier nur generiert werden, wenn gleichzeitig ein Phonon absorbiert oder emittiert wird. Damit sind die direkten Übergänge mit  $\Delta k = 0$  vielfach wahrscheinlicher als die indirekten Übergänge mit  $\Delta k \neq 0$ .

Das Fermi-Niveau bzw. die Fermienergie  $E_F$  liegt entsprechend der Fermi-Dirac-Statistik bei *Eigenhalbleitern* genau auf halber Strecke zwischen Valenz- und Leitungsband, das heißt also bei  $E_F = \frac{E_g}{2}$ . Für *Störstellenleiter* kann durch Substitution von Fremdatomen (Dotierung) das Fermi-Niveau verschoben werden. Donatoren (Elektronenspender) implantieren Donatorenergiezustände in die Bandlücke, womit das Fermi-Niveau Richtung Leitungsband verschoben wird. Der Einbau von Akzeptoren (Elektronensenken) in das Gitter des Halbleiters ergibt Akzeptorenenergiezustände, dies hat eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung Valenzband zur Folge. Die parabolische Näherung der Bandstruktur eines Halbleiters erlaubt die Berechnung sogenannter energetischer Zustandsdichten  $D(E)$  [Herrmann], die aus

Elektronen im Leitungsband  $D_C(E)$  und Defektelektronen im Valenzband  $D_V(E)$  gebildet werden.

Formel 50

$$D_C(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_{C0})^{1/2}$$

$$\text{bzw. } D_V(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_p}{h^2} \right)^{3/2} (E_{V0} - E)^{1/2}$$

Hierbei sind die energetischen Zustandsdichten  $D_V(E)$  bzw.  $D_C(E)$  am Rand des Valenzbands  $E_{V0}$  sowie am Rand des Leitungsbands  $E_{C0}$ , d.h.  $E_{V0}$  und  $E_{C0} = 0$  [Herrmann]. Die Zustandsdichten steigen dann von ihrem Rand  $E_{V0}$  und  $E_{C0}$  gemäß der parabolischen Energiedispersion mit  $(E)^{1/2}$  in die jeweiligen Bänder hinein (siehe letzte Formel für  $E_e$  und  $E_p$  sowie Abbildung 39).

Mit der Injektion erhöhter Zustandsdichten in die Bandlücke hinein verändert sich das Fermi-Niveau entsprechend des Überschusses an Elektronen oder Defektelektronen. Bei einem Überschuss an Elektronen  $e$  spricht man von einem n-Halbleiter. Im entgegengesetzten Fall, bei einem Überschuss an Defektelektronen  $p$  von einem p-Halbleiter. Der überwiegende Ladungsträger stellt den Majoritätsladungsträger, der im geringeren Anteil vorhandene den Minoritätsladungsträger. Ohne Anregung, d.h. unbeleuchtet  $E_v = 0$  lx ( $E_v$ : Illuminationsstärke) und nahe absolut Null  $T = 0$  K, sind die Ladungsträger im th.dyn. GG. Entsprechend der Fermi-Verteilung gilt dann für die Energieverteilung für Elektronen und Defektelektronen der Formalismus [Herrmann]:

Formel 51

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) + 1}$$

Außerhalb des th.dyn. GG, d.h. für angeregte Zustände bei  $E_v \neq 0$  lx und/oder  $T \neq 0$  K, gilt für Elektronen  $e$  bzw. Defektelektronen  $p$ :

Formel 52

$$f(E_e) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_{F_e}}{k_B T}\right) + 1} \quad \text{bzw.} \quad f(E_p) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{F_p}-E}{k_B T}\right) + 1}$$

Damit existieren im Gleichgewichtszustand Quasi-Fermi-Niveaus, für Elektronen  $E_{F_e}$  und für Defektelektronen  $E_{F_p}$ .

Die Ladungsträgerbesetzungsdichten  $n(E)$  und  $p(E)$  ergeben sich aus der Multiplikation der Energieverteilung für Elektronen bzw. Defektelektronen  $f(E_e)$  und  $f(E_p)$  sowie energetischer Zustandsdichten  $D_C(E)$  und  $D_V(E)$ . Die Energielandschaften in einem

Halbleitermodell sind, wie in Abbildung 40, hier für einen n-Halbleiter (Donatorenenergieniveaus sind in die Bandlücke implementiert) dargestellt.

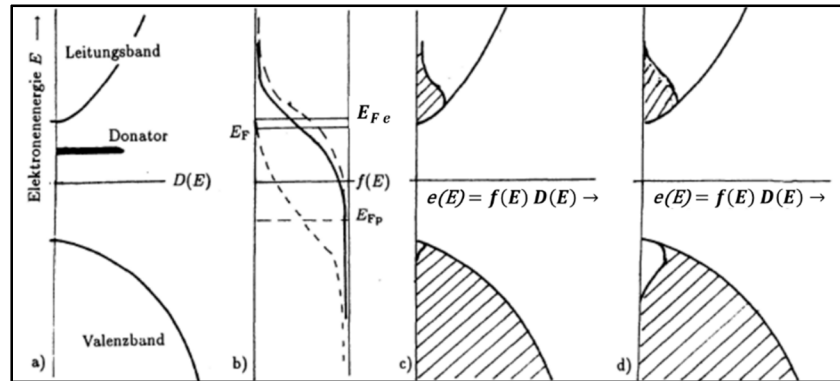


Abbildung 40: Störstellenhalbleiter im Bändermodell:

- a) Darstellung energetischer Zustandsdichten  $D(E)$ .  
b) Darstellung der Fermi-Verteilung eines n-Halbleiters als Funktion  $f(E)$  im th.dyn. GG (geschlossene Linie) und im angeregten Zustand (gestrichelte Linie) für Elektronen  $E_{Fe}$  und Defektelektroden  $E_{Fp}$ .  
c) Ladungsträgerkonzentrationen im thermodynam. GG im Valenz- und Leitungsband.  
d) Ladungsträgerkonzentrationen im thermodynam. Nicht-GG durch photonische Anregung (mit Elektronen besetzte Zustände schraffiert).  
(Schema entnommen und bearbeitet aus Referenz [Herrmann]).

Die energetischen Zustandsdichten  $D_C(E)$  und  $D_L(E)$  stehen, mit Bezug auf das konstante Volumen  $V$  des Systems, in Beziehung mit den effektiven Zustandsdichten  $N_C$  und  $N_V$ , welche aus der Ableitung von  $D_C(E)$  und  $D_L(E)$  nach der Energie gewonnen werden. Hiermit ergeben sich schließlich die Ladungsträgerdichten für Elektronen  $n_e$  bzw. Defektelektroden  $n_p$  [Herrmann] aus:

$$\text{Formel 53} \quad n_e = n_{e0} + \delta n_e = N_C \exp\left(\frac{E_{Fe} - E_{C0}}{k_B T}\right)$$

$$\text{bzw.} \quad n_p = n_{p0} + \delta n_p = N_V \exp\left(\frac{E_{V0} - E_{Fp}}{k_B T}\right)$$

Hierbei ist die effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes  $N_C$  und die des Valenzbandes  $N_V$ . Die Ladungsträgerkonzentrationen im th.dyn. GG ohne Bestrahlung ist mit  $n_{e0}$  für Elektronen und mit  $n_{p0}$  für Defektelektroden gegeben. Die photonisch angeregten Nicht-Gleichgewichtsladungsträger entsprechen zusätzlich  $+\delta n_e$  für Elektronen und  $+\delta n_p$  für Defektelektroden.

Neben der bisher diskutierten Zunahme an Ladungsträgerdichten ( $n_e$  und  $n_p$ ), insbesondere durch photonische Anregung, die zur Zunahme an elektrischer Leitfähigkeit  $\sigma$  führen, ist für

den Ladungsträgertransport in Halbleitern die Mobilität  $\mu$  verantwortlich. Die Mobilität steht in Relation mit der Temperatur  $T$  des Halbleiters. Die Halbleitertemperatur kann durch äußere Wärmestrahlung bzw. Kontakttemperaturen sowie durch Stoßvervielfachung der Teilchen infolge erhöhter Feldstärken beeinflusst werden. Für Eigenhalbleiter (intrinsische Halbleiter) steht die thermische Anregung (Injektion ins Leitungsband) von Ladungsträgern in Konkurrenz mit der Erniedrigung der Zeiträume  $\tau$  von Stößen unter den Ladungsträgern durch Erhöhung der Temperatur  $T$ . Die Erniedrigung der Zeiten  $\tau$  zwischen Stößen, durch Zunahme der Temperatur  $T$ , führt zur Verlangsamung während der räumlichen Mobilität  $\mu$  der Ladungsträger. Dies wird aber durch die Vervielfältigung der Ladungsträger (Injektion ins Leitungsband) kompensiert, womit als Gesamtbilanz die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  durch Überschussladungsträger im Halbleitermaterial erhöht ist.

Die Beziehung zwischen Mobilität von Elektronen  $\mu_n$  bzw. Defektelektronen  $\mu_p$  und Stoßzeit ergibt sich aus [Demtröder2]:

Formel 54 
$$\mu_{e,p} = \frac{q \tau_{e,p}}{m_{e,p}^*}$$

Aus den mittleren Stoßzeiten der Ladungsträger  $\tau_{e,p}$  für Elektronen  $e$  im Leitungsband und Defektelektronen  $p$  im Valenzband ergibt sich die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  für intrinsische Halbleiter (Eigenhalbleiter) mit:

Formel 55 
$$\sigma = B(T) e^{-E_g/(2k_B T)}$$

Der Bandabstand ist  $E_g$ , der Term  $B(T)$  ist nur von der Temperatur abhängig [Demtröder2] und umfasst die Mobilitäten  $\mu_{e,p}$  der Ladungsträger sowie deren effektive Massen  $m_{e,p}^*$ :

Formel 56 
$$B(T) = q(\mu_e + \mu_p)(m_e^* m_p^*)^{3/4} \cdot 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

Im Wesentlichen steigt die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  von Eigenhalbleitern exponentiell mit Erhöhung der Temperatur  $T$ . Die temperaturabhängige Mobilität  $\mu_{e,p}(T)$  von Ladungsträgern in dotierten Halbleitern (Störstellenhalbleiter) folgt mit der Initialtemperatur  $T_0 = 300$  K bei Abhängigkeit des Dotierungsgrads einem Potenzgesetz [Goßner] der Form:

Formel 57

$$\mu_{e,p}(T) = \mu_{e,p}(T_0) \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-3/2}$$

Das Massenwirkungsgesetz, dass sowohl für eigenleitende sowie für dotierte Halbleiter gilt, besagt, dass im th.dyn. GG, das Produkt aus ungebunden Elektronen und Löchern gleich dem Quadrat der Gleichgewichtskonzentration bei Eigenleitung ist [Goßner]:

Formel 58

$$e_0 p_0 = n_i^2$$

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  eines Halbleiters mit der Elementarladung  $q$ , den Ladungsträgerdichten  $n_e$ ,  $n_p$  und Ladungsträgermobilitäten  $\mu_e$ ,  $\mu_p$  berechnet sich mittels:

Formel 59

$$\sigma = q(n_e \mu_e + n_p \mu_p)$$

Typische elektrische Leitfähigkeiten  $\sigma$  [ $\text{S m}^{-1}$ ] sind bei Raumtemperatur  $T = 300 \text{ K}$  und abhängig von der Beleuchtungsstärke sowie des Magnetfeldes, der mechanischen Belastungen und gezielter Verunreinigungen, mit Werten für Ge:  $10^1 \dots 10^5$  und Si:  $10^{-3} \dots 10^5$  (Elementhalbleiter) sowie für GaAs:  $10^{-6} \dots 7,5 \cdot 10^4$  und GaP:  $2,5 \cdot 10^{-6} \dots 10^4$  (Verbindungshalbleiter), gegeben [Werte entnommen aus Grafik der Referenz Paul2].

An dieser Stelle sollen noch die Abregungsmechanismen in Halbleitern besprochen werden. Die Abregung geschieht nun zeitversetzt in Abhängigkeit des Materials und des An- bzw. Abregungsmechanismus. Diese Relaxationsprozesse können begleitet sein durch sekundäre Phänomene. Neben Anregung von Phononen durch relaxierende Elektronen, können hierbei strahlende- und nicht-strahlende Übergänge von Elektronen in niedere Energieniveaus vorkommen. Zu unterscheiden sind hier die Photoemission (Lumineszenz) als strahlender Prozess sowie der Auger-Übergang (Transfer der Energie an ein anderes Elektron oder an ein Defektelektron) und der Shockley-Read-Hall-Übergang (bei dotierten Halbleitern) als nicht-strahlende Prozesse [Sze]. Die zuvor erklärten Anregungsmechanismen geschehen in Zeiträumen, die durch das Material, insbesondere durch den Bandabstand  $E_g$  sowie den Grad an Dotierungen oder Verunreinigungen, definiert sind. Die Relaxationsmechanismen sind daher ebenso zeitabhängig und unterscheiden sich aus selbigen Gründen wie bei der Anregung, von Halbleiter zu Halbleiter. Anregungs- und Abregungszeiträume müssen innerhalb eines Halbleiters nicht äquivalent zueinander sein. Die folgende Abbildung 41 soll mögliche Abregungsvorgänge von Ladungsträgern in Halbleitern darstellen. Der umgekehrte Vorgang in der Grafik entspricht der Anregung von Ladungsträgern.



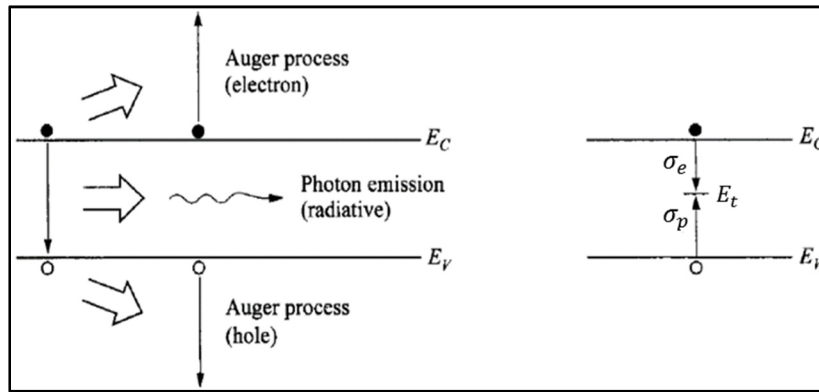


Abbildung 41: Darstellung von Abregungsmechanismen (umgekehrt sind es Anregungsmechanismen). links: in direkten Halbleitern und rechts: in indirekten Halbleitern mit Zwischenniveaus  $E_t$  durch Substituenten mit Wirkungsquerschnitten  $\sigma_e$  und  $\sigma_p$ . (Schema entnommen aus der Referenz [Sze]).

In den Darstellungen der Abbildung 41, ist  $E_C$  die Unterkante des Leitungsbands,  $E_V$  ist die Oberkante des Valenzbandes und  $E_t$  sind Energiezwischenniveaus in der Bandlücke, hervorgerufen durch Substituenten bei dotierten Halbleitern. Hierbei sind  $\sigma_e, \sigma_p$  die Wechselwirkungsquerschnitte der Ladungsträger. Der Umkehrprozess der Photoemission in Abbildung 41 links ist die direkte Photoabsorption (siehe Gleichung Photogenerationsrate). Der Umkehrprozess des Auger-Prozesses in Abbildung 41 links ist die Anregung durch Stoßionisation [Sze].

### Zeitabhängige Prozesse

Die Anregung von Ladungsträgern in einem Halbleiter lässt sich zeitlich abhängig beschreiben. Es soll hier nur der wichtigste Prozess, die photonische Anregung, beschrieben werden. Neben der photonischen Anregung kann die thermische Anregung durch Ionisation von Gitterbindungen sowie die Stoßionisation durch hohe elektrische Felder (Lawineneffekt) diskutiert werden. Die zeitliche Bilanzierung von Anregungen thermischer Natur sowie des Lawineneffekts wird in der Referenz [Paul2] ausführlich behandelt.

Man fasst zunächst die bisher beschriebene photonische Anregung (Absorption eines einfallenden Photons) auf und formuliert diese mit einer Gleichung [Wagemann] für die Photogenerationsrate  $g(x)$ .

Formel 60 
$$g(x) = g_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot x} \text{ mit } g_0 = \alpha(\lambda) \cdot \eta_q \cdot E_B \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c_0}$$

Mit:  $\alpha(\lambda)$  = Absorptionskoeffizient, abhängig von der Energie des eintreffenden Photons

$g_0$  = Oberflächengenerationsrate

$x$  = Tiefe im Halbleitermaterial in Bezug zur Oberfläche an der Photonen eintreffen;

$\eta_q$  = Quantenwirkungsgrad

$E_B$  = Bestrahlungsstärke (auch aus Beleuchtungsstärke  $E_v$  ermittelbar)

$c_0$  = Vakuum-Lichtgeschwindigkeit

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum

Bei starken Absorbern findet die Anregung hauptsächlich bei  $x = 0 \dots 1 \mu\text{m}$  statt [Paul2].

Bei den Abregungsprozessen, d.h. der Rekombination, unterscheidet man die direkte Rekombination  $R_{dir}$  und die indirekte Rekombination  $R_{ind}$ . Erstgenannte findet ohne Zwischenniveaus im Bandabstand (Dotierelementniveaus) statt, das Elektron rekombiniert durch direkten Übergang in das Valenzband mit dem Defektelektron in der Form [Paul2]:

Formel 61 
$$R_{dir} = r_{com}(n_p n_e - n_{p0} n_{e0}) \text{ mit: } r_{com} = \sigma_r \bar{v}_{th}$$

Hierbei ist:  $n_p, n_e$  = (angeregte) Ladungsträgerdichten

$n_{p0}, n_{e0}$  = Ladungsträgerdichten im th.dyn. GG

$r_{com}$  = Rekombinationskonstante mit der materialspezifischen Größe, dem Elektron-Defektelektron-Wechselwirkungsquerschnitt  $\sigma_r$  und der Mittleren thermischen Geschwindigkeit ohne Feldeinfluss  $\bar{v}_{th}$ .

Bei der direkten Rekombination ist wieder die Energie- und die Impulserhaltung gegeben sein, da die Wellenzahl  $k$  beim Übergang vom Leitungs- in das Valenzband erhalten bleiben muss [Paul2]. Diese direkten Rekombinationen sind somit wahrscheinlicher als die indirekten.

Bei der indirekten Rekombination  $R_{ind}$  verhält es sich etwas komplizierter, da Phononen beim Einfang des relaxierenden Elektrons an Donator-/Akzeptorniveaus  $E_{D,A}$  emittiert werden. Diese Donator-/Akzeptorniveaus  $E_{D,A}$  fangen ebenfalls Defektelektronen aus dem Valenzband ein und lassen beide miteinander rekombinieren. Die Netto-Rekombinationsrate  $R_{ind}$  [Paul2] lautet für diesen indirekten Abregungsprozess:

Formel 62 
$$R_{ind} = \frac{n_p n_e - n_i^2}{\tau_p(n_e + E_{D,A e}) + \tau_n(n_p + E_{D,A p})}$$

Mit:  $n_i^2$  = Ladungsträgerdichte bei Eigenleitung (ohne Donator-/Akzeptorniveaus in der Bandlücke)

$\tau_p, \tau_e$  = Lebensdauer Defektelektronen p und Elektronen e

$E_{D,A e}, E_{D,A p}$  = Donator- bzw. Akzeptorniveaus die Elektronen e und Defektelektronen p einfangen = Rekombinationsorte

Nach der vorgestellten Ladungsträgergeneration  $g(x)$  sowie der Ladungsträgerrekombination ist es nun möglich die Prozesse innerhalb eines fixen Volumens und in Abhängigkeit der Zeit zu definieren. Hierzu bedient man sich der Kontinuitätsgleichung oder anders formuliert, der stationären Bilanzgleichung für beide Ladungsträgerspezies p, e und betrachtet Wegelemente  $x + dx$  sowie Zeitdifferenzen  $\Delta t$ , die durch Photogenerationsrate  $g(x)$  und Rekombinationsraten  $r_e(x), r_p(x)$  sowie durch die Stromdichtenänderungen  $\frac{\partial j_{p,n}(x)}{\partial x}$  der bewegten Ladungsträgerspezies beeinflusst werden. Daraus ergibt sich die zeitliche Änderung der Ladungsträgerkonzentrationen [Wagemann] an einem Ort x für die Elektronen  $\frac{\partial n_e(x)}{\partial t}$  und für die Defektelektronen  $\frac{\partial n_p(x)}{\partial t}$ :

Formel 63 
$$\frac{\partial n_p(x)}{\partial t} = -\frac{1}{q} \cdot \frac{\partial j_p(x)}{\partial x} - r_p(x) + g(x)$$

und 
$$\frac{\partial n_e(x)}{\partial t} = +\frac{1}{q} \cdot \frac{\partial j_e(x)}{\partial x} - r_e(x) + g(x)$$

Mit:  $r_p(x), r_n(x)$  = Rekombinationsraten  $r_p(x) = \frac{\Delta n_p(x)}{\tau_p}$  und  $r_e(x) = \frac{\Delta n_e(x)}{\tau_e}$  mit

entsprechenden Lebensdauern  $\tau_p, \tau_e$

$g(x)$  = Generationsrate (Gleichung siehe oben)

$q$  = Elementarladung

$j_p(x), j_e(x)$  = Ströme bzw. Stromdichten der Ladungsträger p und e  
(siehe folgende Gleichungen)

In die obige Gleichung müssen die Bewegungsgleichungen der Ströme der Ladungsträger p und e substituiert werden. Ladungsträger können sich gradientengetrieben oder feldgetrieben im Halbleiter fortbewegen. Der Strom bzw. die Stromdichte für Elektronen  $j_e(x)$  und Defektelektronen  $j_p(x)$  setzt sich daher aus zwei Komponenten, dem Diffusions- (erster Term) und dem Feldstrom (zweiter Term) zusammen [Wagemann]:

Formel 64 
$$j_e(x) = +q \cdot D_e \cdot \frac{d n(x)}{dx} + q \cdot \mu_e \cdot n_e(x) \cdot E_x(x)$$

und 
$$j_p(x) = -q \cdot D_p \cdot \frac{d p(x)}{dx} + q \cdot \mu_p \cdot n_p(x) \cdot E_x(x)$$

Mit:  $D_{e,p}$  = Diffusionskoeffizient für Defektelektronen sowie Elektronen

$E_x(x)$  = Elektrische Feldstärke in x-Richtung (von d. Oberfläche in die Tiefe des Materials)

Der Gesamtstrom  $j_{ges}$  der Einzelströme  $j_e$  und  $j_p$  muss am betrachteten Ort  $x$  eine Konstante sein und setzt sich additiv zusammen aus  $j_{ges} = j_e(x) + j_p(x)$ .

Aus den unterschiedlichen Mobilitäten von Elektronen  $\mu_e$  und Defektelektronen  $\mu_p$  resultiert eine örtliche Verschiebung des Ladungsträgerprofils im Halbleiter. Durch den sich ausbildenden Gradienten wird ein zusätzliches elektrisches Feld, das Dember-Feld erzeugt. Das Dember-Feld und das Ohmsche-Feld bilden zusammengefasst die Feldstärke  $E_x(x)$  in x-Richtung im Halbleiter. Die Herleitung des Dember-Felds wird ausführlich in der Referenz [Wagemann] behandelt. An der Stelle soll nur der für diese Arbeit interessante Zusammenhang von Ladungsträgermobilität  $\mu_{e,p}$  und Diffusionskonstante  $D_{e,p}$  gegeben werden, denn dieser Zusammenhang zeichnet sich verantwortlich für die Ausbildung des Dember-Felds. Mobilität und Diffusion sind durch die Einstein-Relation [Wagemann] miteinander verknüpft:

Formel 65 
$$D_{e,p} = \frac{k_B T}{q \mu_{e,p}}$$

Hiermit ergibt sich die Möglichkeit über die Ermittlung der Mobilität  $\mu_{e,p}$  der Ladungsträgerspezies, deren spezifische Diffusionskonstanten  $D_{e,p}$  zu bestimmen. Damit können weitere Zusammenhänge dargestellt werden, welche zur Materialcharakterisierung genutzt werden können. Die Diffusionskonstanten  $D_{e,p}$  stehen nun im Verhältnis zu den Diffusionslängen  $L_{e,p}$ . Der Quotient ergibt die Lebensdauer  $\tau_{e,p}$  [Herrmann] der jeweiligen Ladungsträger.

Formel 66 
$$\tau_{e,p} = \frac{L_{e,p}^2}{D_{e,p}}$$

Im statistischen Mittel ist der Ort der Ladungsträgergeneration (Anregung) gleich dem Ort der Ladungsträgerrekombination (Neutralisierung). Die mittlere Reichweite des Photons entspricht der Diffusionslänge  $L$ . Die Bedingung für dominante Oberflächenanregung lautet mit  $d$  = Dicke des Materials nach der Referenz [Herrmann]:

Formel 67 
$$\frac{1}{\alpha} \ll L_{e,p} = \sqrt{D_{e,p} \tau_{e,p}} \ll d$$

D.h., wenn das Material so stark absorbiert, dass das Licht weniger als eine Diffusionslänge tief eindringen kann, werden nur an der Oberfläche optisch induzierte Ladungsträger erzeugt. Daraus lässt sich der umgekehrte Fall, für dominante Volumen Anregung interpretieren:

Formel 68 
$$\frac{1}{\alpha} \gg L_{e,p} = \sqrt{D_{e,p} \tau_{e,p}} \gg d$$

D.h., dass bei äußerst geringer Dicke eines photoaktiven Materials (bspw. bei einem ultradünnen Film eines Metalloxids) im gesamten Materialquerschnitt Ladungsträger optisch induziert werden können.

#### 4.4.3 Röntgenographische Untersuchungen an 2D-VHML aus Bismut

##### Röntgenreflexion (XRR)

Die folgende Abbildung 42 zeigt die untersuchten 2D-VHML (N = 1 – 4 Schichten) aus Bismut sowie das Schichtenmodell. Die Einstellungen der Fitprozeduren mussten für dieses System verändert werden. Die Parametrisierung der Fitprozedur weicht somit, entsprechend den folgend beschriebenen Eigenschaften des Filmmaterials aus Bismut, von den bisher untersuchten Filmen ab.

Für die Schichtsysteme aus Bismut wurden die Parameter des Substrats einheitlich festgesetzt. Die Substratrauigkeit beträgt  $\sigma_R = 0,9$  nm (gemessen an unbeschichteten Kalk-Natron-Glassubstraten). Die fixen Delta- und Betawerte des Substrats betragen  $\delta_{el} = 7,535 \cdot 10^6$  und  $\beta_{el} = 19,5 \cdot 10^8$ . Die definierte Substratgröße beträgt 160 mm. Es wurde eine Hintergrundkorrektur von maximal  $1 \cdot 10^{-1}$  vorgenommen. Die Primärintensität des Röntgenstrahls wurde ebenfalls festgesetzt, allerdings in Abhängigkeit des untersuchten Bismutfilms. Die verwendeten Werte der Primärintensität sind:  $3 \cdot 10^6$  (N = 1),  $4 \cdot 10^5$  (N = 2),  $2,2 \cdot 10^5$  (N = 3) und  $1,6 \cdot 10^5$  (N = 4L).

Die materialspezifischen Parameter der Bismutfilme, wie Elektronendichten, interne Grenz- und Film-Luft-Rauigkeiten sowie Filmdicken sind alle Fitparameter und wurden aus der Fitprozedur erhalten.

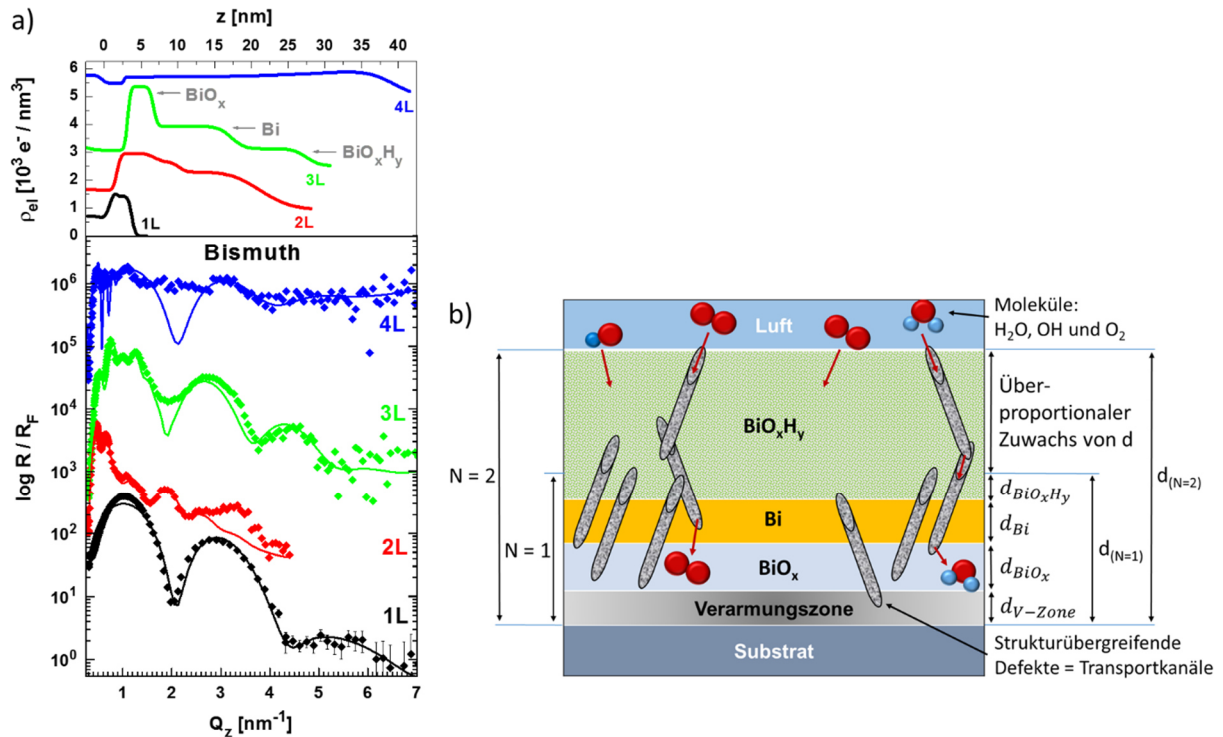


Abbildung 42: a) Röntgenreflexionsmessungen an Bi-Multischichten. Das Alter der Filme beträgt 100 Wochen, die Luftfeuchtigkeit während der Messungen liegt bei ca. 50% r.h. Unten: Gemessene Röntgenreflexionskurven (Fresnel-normiert und 2L – 4L sind vertikal verschoben) an 2D-VHML aus Bismut (Bi). Die Symbole zeigen Datenpunkte und geschlossene Linien zeigen Fitkurven. Oben: Aus den Fitkurven der Röntgenreflexionsmessungen abgeleitete Elektronendichteprofile (2L – 4L sind vertikal verschoben). b) Schichtenmodell der produzierten 2D-VHML mit Angabe der Komponenten und ihrem Beitrag an der Gesamtdicke  $d$  für die Schichtsysteme  $N = 1$  und  $N = 2$  Schichten. Außerdem zu sehen, die strukturübergreifenden Defekte (graue, willkürlich gewählte Formen).

In den Fresnel-normierten Röntgenreflexionskurven (Abbildung 42a) sind Oszillationen (Kiessig-Fringes) zu sehen, aus deren Frequenz sich mit  $d = \frac{2\pi}{\Delta Q_z}$  die Gesamtdicke des 2D-VHML ergibt. Die Erzeugung von Maximas (Bragg-Peaks) in den Röntgenreflexionskurven ist in diesem System nicht möglich. Ein Grund dafür ist die hohe Rauigkeit, was an der fallenden Intensität der Röntgenreflexionskurven von  $N = 1 - 3$  Schichten in Relation zur Abszisse gut zu erkennen ist. Beim System  $N = 4$  ist keine Kompensation der Substratrauigkeit für einen horizontalen Verlauf der Röntgenkurve verantwortlich, sondern die ungeeignete Oberflächenbeschaffenheit des Films ( $N = 4$  Schichten). Die Röntgenkurve dieses Films zeigt nur rudimentäre Oszillationen im kleinen  $Q_z$  – Bereich. Bei höheren  $Q_z$  – Werten verringert sich das Signal gegenüber dem Rauschen enorm. Das führt wiederum zu einer horizontalen, oszillationsarmen Röntgenkurve ab etwa  $Q_z = 2 \text{ nm}^{-1}$  aufwärts. Die Vierfachsicht ( $N = 4$ ) kann nicht mit dem dargestellten Modell erklärt werden. Es ist davon auszugehen, dass der relativ

hohe Anteil Metalltröpfchen an/auf der Film-Luftgrenzfläche für die enorme diffuse Streuung (nicht-spekulare Reflexion) der Röntgenstrahlen verantwortlich ist (Vergleich der Filme, siehe Fotos in Abbildung 44). Hierfür spricht auch der Anstieg der Elektronendichte mit steigendem  $Q_z$  – Werten bei der Vierfachsicht ( $N = 4$ ).

Bei den Bismutfilmen der Mono- bis Dreifachsicht ( $N = 1 - 3$ ) liegt die höchste Elektronendichte nahe des Substrats (bei kleinen  $Q_z$  – Werten) gefolgt von einer mittlerer Elektronendichte und einer terminierenden luftgrenzflächennahe Elektronendichte, die die geringste Elektronendichte in diesen Schichtsystemen darstellt (siehe hierzu auch Tabelle 5).

Anders als bei den bisher diskutierten Filmmaterialien sind die 2D-VHML aus Bismut nicht gekennzeichnet durch sich wiederholende Strukturen im vertikalen Aufbau. Das Ausbleiben dieser vertikalen Periodizität macht die Interpretation der Röntgendaten nur in begrenzten Umfang möglich. Hinzu kommt die Überlagerung von Frequenzen, sogenannten Schwebungen. Diese sind hier weder konstruktiv noch destruktiv aber im Profil der Röntgenkurve ersichtlich. Somit kommt es nicht zur Ausbildung von Bragg-Peaks bzw. zur systematischen Auslöschung von Amplituden. In diesen Röntgenprofilen mit  $N \geq 2$  Schichten sind vielmehr Verzerrungen und aperiodische Erscheinungen wahrzunehmen. Dies äußert sich im System  $N = 2$  Schichten bei  $Q_z = 1 - 1,6$ . Hier ist ein Plateau mit konstant abfallender Intensität zu erkennen, dies wiederholt sich aber nicht beim ganzzahligen Vielfachen von  $Q_z$ . Bei dem System  $N = 3$  alterniert zunächst die Amplitude hochfrequenter Oszillationen im Bereich  $Q_z < 1,5$ . Anschließend folgt ein Einbruch der Intensität worauf hin bei  $Q_z = 2$  eine weitere Oszillation niedrigerer Frequenz erscheint. Augenscheinlich entspricht dieses Signal einer sehr dünnen Schicht in Substratnähe. Eine Deutung der Schichtsysteme durch sich wiederholende Einheiten bei den 2D-VHML aus Bismut ist nicht möglich. Dadurch können keine allgemein gültigen Aussagen, im Sinne von Angaben zu  $d_{\text{rep}} = d_M + d_{\text{MOxHy}}$ , zutreffend für alle Filme aus Bismut gegeben werden. Vielmehr muss eine separate Deutung der Elektronendichteprofile vorgenommen werden, wobei jeder Film mit  $N$  Schichten für sich betrachtet wird. Die Annahme, dass auch hier eine Alternation von Hydroxidschichten die elektronenärmeren Schichten verkörpern, schlägt wahrscheinlich fehl. Sollte Hydroxid in den Schichtaufbau involviert sein, dann in diesem Fall nur als alterungsbedingt aufgewachsene Schicht an der Luftgrenzfläche. Der wesentliche Unterschied besteht bei diesem Filmmaterial darin, dass dessen terminierende Schicht an der Luftgrenzfläche zwar passivierend wirkt aber durch Defekte (Transportkanäle) lokal permeabel für atmosphärische Moleküle ist. Bei den

hohen Substrattemperaturen bei denen die Filme hergestellt wurden ( $T_{\text{subs}} = 420\text{ °C}$ ), ist von einer Entwässerung der Filme sowie von einer simultanen thermisch bedingten Oxidation des Filmmaterials auszugehen. Dieser Effekt verstärkt sich mit der Präparationsdauer, diese wiederum korreliert mit der Anzahl abgeschiedener Schichten  $N$ .

Benennt man die Eigenschaften der Elektronendichteprofil, die unter den Schichtsystemen  $N = 1 - 4$  Schichten identisch sind, so lässt sich folgendes ausführen:

Jedes Schichtsystem mit  $N$  Schichten beginnt mit einer sehr dünnen und äußerst elektronenverarmten Struktur in Substratnähe ( $z \geq 0$ ). Dem folgt der Bereich größter Elektronendichte im System, hier ist das Bismutoxid  $\text{BiO}_x$  zu verorten. Die darauf folgende Struktur besitzt eine mittlere Elektronendichte und wird vom metallischen Bismut  $\text{Bi}$  gestellt. Die abschließende Struktur an der Luftgrenzfläche ergibt die raueste und dickste Struktur im System, sie ist außerdem gekennzeichnet durch eine sehr geringe Elektronendichte. Letzt genannte Elektronendichte könnte aufgewachsenem Hydroxid  $\text{BiO}_x\text{H}_y$  zuzuschreiben sein. Die sich aus der Ableitung der Elektronendichteprofile ergebenden Gesamtdicken  $d$  eines jeden Systems mit  $N$  Schichten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Die Schichtdicke der Filme entwickelt sich zwischen den  $N = 2 - 4$  Schichten linear. Die Monoschicht ( $N = 1$ ) ist viel dünner als der lineare Trend innerhalb der Multischichten erkennen lassen würde. Mikroskopische Aufnahmen des Übergangs von der Monoschicht zur Zweifachschicht lassen erkennen, dass diese beiden Schichten zumindest stellenweise keinen physischen Kontakt haben. Die Adsorption scheint in diesen Bereichen gestört oder die interne mechanische Spannung ist sehr hoch, so dass sich farbliche Interferenzerscheinungen des Lichts des Mikroskops abzeichnen (siehe Anhang A5). Diese internen Spannungen bzw. der (stellenweise) ausbleibende physische Kontakt der beiden Schichten führt zu einer verhältnismäßig großen (nicht-linearen) Zunahme der Filmdicke  $d$  von der Mono- zur Doppelschicht.

Ein Vergleich, der aus den Fitprozeduren abgeleiteten Elektronendichten  $\rho_{el}$  mit den berechneten Elektronendichten  $\rho_{el}$  (berechnet mittels Formel 43) der einzelnen Komponenten, sowie die Luftgrenzflächenrauigkeit  $\sigma_R$  der untersuchten Bismutfilme zeigt Tabelle 5.



Tabelle 5: Berechnete Elektronendichten und Fitergebnisse der Bismutschichten

| Berechnungen  |  |   | Bismutfilm             | Fit-Ergebnisse   |  |   |  |                        |
|---|--|---|------------------------|--|--|---|--|------------------------|
| $\rho_{el}$<br>( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )<br>[nm <sup>-3</sup> ] | $\rho_{el}$<br>(Bi)<br>[nm <sup>-3</sup> ] | $\rho_{el}$<br>( $\text{BiOH}_3$ )<br>[nm <sup>-3</sup> ] | -                      | $\rho_{el}$<br>( $\text{BiO}_x$ )<br>[nm <sup>-3</sup> ] | $\rho_{el}$<br>(Bi)<br>[nm <sup>-3</sup> ] | $\rho_{el}$<br>( $\text{BiO}_x\text{Hy}$ )<br>[nm <sup>-3</sup> ] | $\sigma_R$ der<br>Luftgrenzfl.<br>[nm] | Filmdicke<br>d<br>[nm] |
| 2780  | 2340                                       | 1250  | N = 1<br>(1 Schicht)   | 1620   | 1419                                       | 533   | 0,4                                    | 3,94                   |
|   |  |   | N = 2<br>(2 Schichten) | 2005   | 1699                                       | 570   | 2,93                                   | 23,95                  |
|   |  |   | N = 3<br>(3 Schichten) | 2852   | 1423                                       | 627   | 4,4                                    | 30,69                  |
|   |  |   | N = 4<br>(4 Schichten) | 424  | 644  | 1122  | 2,98                                   | 39,82                  |

Interpretiert man die Elektronendichten der Fit-Ergebnisse in Tabelle 5 ergibt sich das Bild des Modells in Abbildung 42b. Bezogen auf die Filme mit 1 – 3 Schichten liegt der Bereich höchster Elektronendichte des Schichtsystems nahe dem Substrat (bezeichnet mit  $\text{BiO}_x$ ), rechnerisch liegt die höchste Elektronendichte beim Oxid  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Dem folgt eine etwas geringere Elektronendichte im mittleren Bereich des Schichtsystems, hier ist rechnerisch vom metallischen Bismut (bezeichnet mit Bi) auszugehen. Die geringste Elektronendichte liegt an der Film-Luftgrenzfläche, rein rechnerisch entspricht dies dem Anteil an Metallhydroxid  $\text{BiOH}_3$  (bezeichnet mit  $\text{BiO}_x\text{Hy}$ ). Das Modell kann nicht auf die Vierfachsicht (N = 4 Schichten) übertragen werden, da dieser Film über einen relativ hohen Anteil an Metalltröpfchen auf der Oberfläche verfügt. Die Reihenfolge der Elektronendichten ist für die Vierfachsicht umgekehrt (siehe Tabelle 5). Die höchste Elektronendichte liegt hier an oder besser beschrieben auf der Film-Luftgrenzfläche. Die Metalltröpfchen streuen zum Teil spekulär sowie nicht-spekulär die eintreffenden Röntgenstrahlen wodurch die gemessene Primärenergie gesenkt wird und der spekulär reflektierte Anteil auch die Elektronendichte der Metalltröpfchen auf der Filmoberfläche erfasst. Auffällig ist auch die relativ hohe Luft-Grenzflächenrauigkeit gegenüber den bisher vorgestellten Metallen/Legierungen. Die Monoschicht aus Bismut (N = 1 Schichten) verfügt über geringere Luft-Grenzflächenrauigkeit

als das verwendete Substrat ( $\sigma_R = 0,9 \text{ nm}$ ). Die Luft-Grenzflächenrauigkeit der Multischichten ( $N = 2 - 4$  Schichten) liegen deutlich über der Luft-Grenzflächenrauigkeit des Substrats.

Zusammenfassend lässt sich für die Filme, gefertigt aus Bismut ausführen, dass die hohen Substrattemperaturen von  $T_{\text{subs}} = 420 \text{ °C}$  gravierenden Einfluss auf die intrinsischen Strukturen der 2D-VHML haben. Die in das System, durch hohe Temperaturen, eingebrachte Dynamik führt zu einer Diskontinuität im Schichtaufbau, was sich in der Heterogenität der Röntgenprofile nieder schlägt. Es entstehen Verarmungs- sowie Anreicherungszone der Elektronendichten. Hinzu kommt ein Kristallwachstumsprozess während der Präparation sowie nach der Abkühlung (siehe hierzu Ergebnisse XRD – Messungen in der folgenden Abbildung 43). Das Kristallwachstum der Metall- und der Oxidkomponente durchdringt die Schichtstrukturen der 2D-VHML, womit die gewohnte Sequenzierung aus alternierenden Metall-Metall(hydr)oxidschichten nicht mehr angewandt werden kann. Eine Indikation hierfür geben die Röntgenprofile in obiger Abbildung 42a mit sichtlich hohen Rauigkeiten sowie aperiodischen Kurvenabschnitten. Die Abbildung 42b illustriert das Schichtenmodell der 2D-VHML aus Bismut. Beispielhaft ist der Aufbau von  $N = 1$  und  $N = 2$  Schichten dargestellt. Bei den 2D-VHML aus Bismut kann nicht von einem stringenten vertikalen Wechsel der eingezeichneten Komponenten ( $\text{Bi}$ ,  $\text{BiO}_x$ ,  $\text{BiO}_x\text{H}_y$ ), erzeugt durch mehrfache Schichtabscheidung ausgegangen werden. Die Basis für dieses Modell stellt die, aus den Elektronendichteprofilen interpretierte, Schichtstruktur des  $N = 1$ . Hier ist die Dicke des aufgewachsenen  $\text{BiO}_x\text{H}_y$  nahezu identisch mit den Dicken des  $\text{BiO}_x$  und des metallischen  $\text{Bi}$ . Im Laufe des Alterungsprozesses der Monoschicht ( $N = 1$ ) kann der metallische Anteil gänzlich reduziert werden, indem ein chemischer Umsatz zu amorphen  $\text{BiO}_x\text{H}_y$  entsteht. Die Verbindung von Atomen der Metallschicht mit Wassermolekülen aus der Atmosphäre und dem daraus resultierenden Schichtwachstum (Zunahme des Molvolumens) an der Luftgrenzfläche wurde bereits für alle bisher dargestellten Metalle / Legierungen bewiesen. Auch bei Filmen aus Bismut ist von diesem Vorgang auszugehen.

Betrachtet man nun den  $N = 2$  in der Abbildung 42b bzw. die  $N \geq 2$  Schichten, so kommt es nicht zur direkten Wiederholung des strukturellen Aufbaus von  $N = 1$ . Wie der  $N = 1$  sind aber auch die höheren Schichtzahlen  $N \geq 2$  gezeichnet durch Defekte. Der Begriff Defekt ist in diesem Kontext breiter aufzufassen. Hierzu zählen insbesondere, die Porosität (siehe auch Referenz [Condurache-Bota]), d.h., es herrscht keine Formschlüssigkeit zw. Kristalliten. Es

kommt zur Ausbildung von nanoskopischen Transportkanälen zwischen den Kristalliten. Die Kristallgrenzen verlaufen außerdem nicht planparallel innerhalb einer Schicht aus Bi bzw.  $\text{BiO}_x$ , sie brechen somit durch die Grenzflächen. Ist die Translationssymmetrie von einigen Kristallen an der Luftgrenzfläche unterbrochen, so entstehen hier offene hochreaktive Zentren auf und in der Schicht. Insbesondere sind die (luftgrenzflächennahen) Kristallebenen  $hkl = 201$  und  $222$  beim Polymorph  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  verantwortlich für eine hohe Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  – Molekülen in das Material [Tudorache]. Diese Kristallebenen des  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  sind mittels XRD-Messungen bei der hier vorgestellten Doppel- Dreifach- und Vierfachsicht ( $N = 2, 3$  und  $4$ ) ebenfalls dokumentiert worden (siehe folgende Tabelle 6, fett hervorgehoben). Außerdem zählen zu den Defekten existierende Sauerstoff - Fehlstellen in der Fluoritstruktur des Polymorphs  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ , womit das Material Ionenleitung (siehe auch Referenz [Holleman]) realisiert.

Diese Merkmale zusammengefasst, ermöglichen die schichtübergreifende Migration von Molekülen vertikal und horizontal durch den Film. Die eingebrachte Dynamik durch verhältnismäßig hohe Substrattemperaturen ( $T_{\text{subs}} = 420\text{ °C}$ ) sowie die Dauer des Kontakts zwischen Heizplatte und Substrat katalysiert bei den Multischichten ( $N \geq 2$ ) den beschriebenen Prozess. Es kommt somit bei diesen Filmen auch zu einer Reduktion der metallischen Anteile in Substratnähe und somit zu einem Stofftransport durch den gesamten Film. Dieser Vorgang ist auch in den Elektronendichteprofilen in Abbildung 42a ersichtlich, wobei mit steigender Schichtzahl  $N$  die elektronenärmere Schicht (in Abbildung 42b gekennzeichnet als  $\text{BiO}_x\text{H}_y$ ) an der Luftgrenzfläche überproportional wächst. Die Interaktion des Filmmaterials mit seiner umgebenden Atmosphäre ermöglicht einerseits die Ionenleiteigenschaften, zum anderen verantwortet es aber auch eine Durchmischung der Schichtstrukturen durch Moleküle bzw. Atome, die nicht als Kristallbestandteile immobilisiert sind.

#### Röntgendiffraktion (XRD)

Kristalline Phasen für Mehrfachsichten ( $N > 1$ ), gefertigt aus reinem Bismut, zeigt Abbildung 43 für Bismutfilme mit  $N = 1 - 4$  Schichten. Es wird die zeitliche Entwicklung der Bismutfilme, 28 Wochen ( $N = 1$  und  $3$ ) und 100 Wochen ( $N = 1 - 4$ ) nach der Herstellung abgebildet.

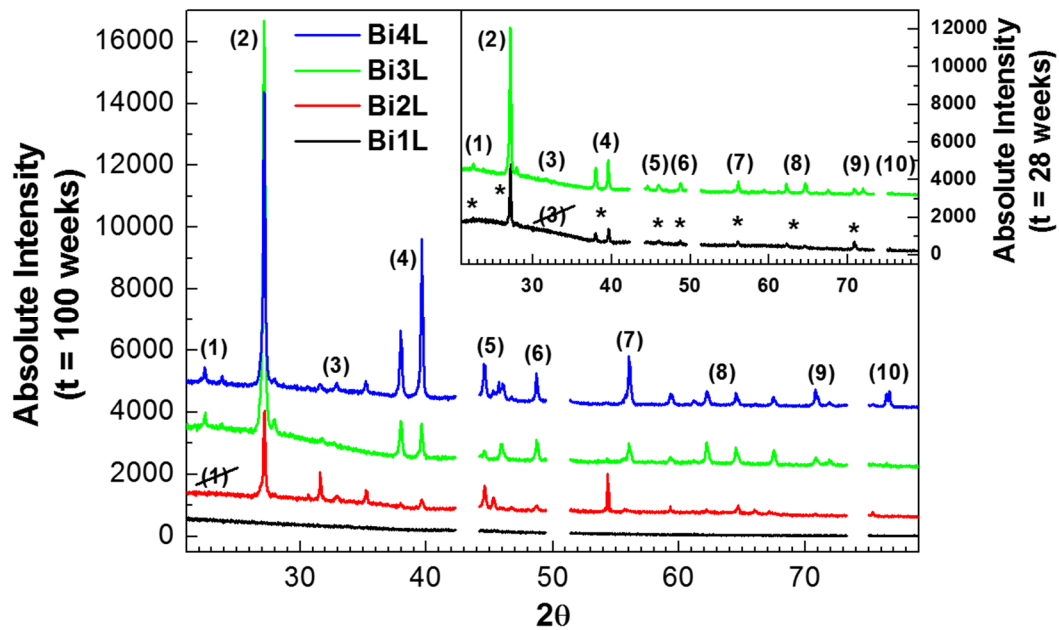


Abbildung 43: Röntgenbeugungsbilder (vertikal verschoben) von 2D-VHML aus Bismut ( $N = 1 - 4$  Schichten, eingezeichnet ist Bi1L – Bi4L) nach 28 Wochen Alterung (Inset) und nach 100 Wochen Alterung. Es sind kristalline Strukturen aus metallischen Bi und dem Oxid  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  anhand der nummerierten Beugungspeaks (siehe auch Tabelle 6) erkennbar. Die Monoschicht  $N = 1$  hat nach 100 Wochen die Metallkomponente Bi verloren (Vergleich zu  $N = 1$  bei 28 Wochen  $\rightarrow$  Peaks vorhanden) und ist nach 100 Wochen (röntgen)amorph. Die Multischichten  $N = 2 - 4$  verlieren keinen metallischen Anteil an Bi und verfügen außerdem über Beugungspeaks des Oxids  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Die Lücken bei etwa  $43^\circ$ ,  $51^\circ$  und  $74^\circ$  entsprechen den Positionen von Cu-Peaks des Kupferbands. Es existieren keine Überlagerungen von Cu-Peaks und Peaks des Filmmaterials an diesen Positionen. Detaillierte Erklärungen hierzu siehe Röntgendiffraktion von Gallium (Kapitel 4.2.1).

Die Beugungsbilder in Abbildung 43 zeigen kristallines Filmmaterial. Die Beugungspeaks und deren Identifizierung sind in Tabelle 6 zusammen gestellt. Neben jedem Winkel ( $2\theta$ ) sind die Miller'schen Indizes  $\{hkl\}$  der identifizierten Kristallgitter angegeben. Es werden die Strukturtypen und Kristallstrukturen sowie der Name des Materials ausgewiesen.

*Tabelle 6: Identifizierung der XRD Beugungspeaks der 2D-VHML aus Bismut bei t = 28 bzw. 100 Wochen sowie den zugehörigen Miller'schen Indizes {hkl}.  
Fettgedruckte {hkl} werden im Text besprochen  
[Strukturtypen entnommen aus Pilloni (Bi) und Hull ( $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)].*

| Peaks | 2 $\theta$ / {hkl}                     |                 |  |  |  | Strukturtyp  | Name   |
|-------|--|-----------------|--|--|--|--|--|
| -     | Bi1L<br>(t=28)                         | Bi1L<br>(t=100) | Bi2L<br>(t=100)  | Bi3L<br>(t=28/100)   | Bi4L<br>(t=100)  | -  | -  |
| (1)   | 22,5 / {003}<br>24 / {101}             | *               | -<br>-   | 22,5 / {003}<br>24 / {101}                                   | 22,5 / {003}<br>24 / {101}                                   | Arsen (rho.)   | Bi   |
| (2)   | 27,2 / {012}<br>-                      | *               | 27,2 / {012}<br>28 / {201}                                   | 27,2 / {012}<br>28 / {201}                                   | 27,2 / {012}<br>28 / {201}                                   | Arsen (rho.)<br>Fluorit (kub.)                                   | Bi<br>$\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| (3)   | -<br>-                                 | *               | 31,7 / {002}<br>32,9 / {222}                                 | 31,7 / {002}<br>32,9 / {222}                                 | 31,7 / {002}<br>32,9 / {222}                                 | Fluorit (kub.)   | $\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| (4)   | 38 / {104}<br>39,6 / {110}             | *               | 38 / {104}<br>39,6 / {110}                                   | 38 / {104}<br>39,6 / {110}                                   | 38 / {104}<br>39,6 / {110}                                   | Arsen (rho.)   | Bi   |
| (5)   | -<br>-<br>46,2 / {006}                 | *               | 44,8 / {015}<br>45,2 / {321}<br>46,2 / {006}                 | 44,8 / {015}<br>45,2 / {321}<br>46,2 / {006}                 | 44,8 / {015}<br>45,2 / {321}<br>46,2 / {006}                 | Arsen (rho.)<br>Fluorit (kub.)<br>Arsen (rho.)                   | Bi<br>$\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Bi   |
| (6)   | 48,7 / {202}                           | *               | 48,7 / {202}   | 48,7 / {202}   | 48,7 / {202}   | Arsen (rho.)   | Bi   |
| (7)   | -<br>56,2 / {024}                      | *               | 56 / {421}<br>56,2 / {024}                                   | 56 / {421}<br>56,2 / {024}                                   | 56 / {421}<br>56,2 / {024}                                   | Fluorit (kub.)<br>Arsen (rho.)                                   | $\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Bi   |
| (8)   | -<br>62,2 / {116}<br>64,5 / {122}<br>- | *               | 59,3 / {107}<br>62,2 / {116}<br>64,5 / {122}<br>67,4 / {521} | 59,3 / {107}<br>62,2 / {116}<br>64,5 / {122}<br>67,4 / {521} | 59,3 / {107}<br>62,2 / {116}<br>64,5 / {122}<br>67,4 / {521} | Fluorit (kub.)<br>Arsen (rho.)<br>Arsen (rho.)<br>Fluorit (kub.) | $\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Bi<br>Bi<br>$\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| (9)   | 70,7 / {214}<br>71,9 / {300}           | *               | 70,7 / {214}<br>71,9 / {300}                                 | 70,7 / {214}<br>71,9 / {300}                                 | 70,7 / {214}<br>71,9 / {300}                                 | Arsen (rho.)   | Bi   |
| (10)  | 75,5 / {125}<br>76,8 / {033}           | *               | 75,5 / {125}<br>76,8 / {033}                                 | 75,5 / {125}<br>76,8 / {033}                                 | 75,5 / {125}<br>76,8 / {033}                                 | Arsen (rho.)   | Bi   |

Für die Bismutfilme gelang bei XRD-Messungen erstmalig der Nachweis weiterer Komponenten außer metallischen Elementen bzw. Legierungen. Außer metallischen Bi mit triklin-rhomboedrischer Kristallstruktur (rho.), wurde ein Oxid, konkret das Oxid  $\delta$  – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer Fluorit-Struktur (gestörte kubisch (kub.) -flächenzentrierte Struktur) nachgewiesen. Wie bereits erläutert, zeichnet sich die Fluorit-Struktur, durch statistisch verteilte Sauerstoff-Atomlücken, verantwortlich für die messbaren Ionenleiteigenschaften der Bismutfilme. Innerhalb einer Einheitszelle des  $\delta$  – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existieren 8 Sauerstoffpositionen, wovon immer 2 unbesetzt sind [Aidhy]. Durch diese unbesetzten Positionen ergibt sich ein Leerstellennetzwerk im Kristallgitter wohindurch die, als Ladungsträger fungierenden, Sauerstoffionen migrieren [Aidhy]. In der Intensität der Schichten ist mit zunehmender Schichtzahl N ein Gradient zu verzeichnen, d.h. die gemessenen Intensitäten werden mit Zunahme der Schichtzahl N größer. Im Laufe des Alterungsvorgangs bis zu 100 Wochen verliert die Monoschicht N = 1 die metallische Komponente und die damit verbundenen Beugungspeaks, die noch 28 Wochen nach der Präparation registrierbar waren

(Kennzeichnung \* im Inset der Abbildung 43). Die Monoschicht verfügte weder nach 28 Wochen noch nach 100 Wochen über Beugungspeaks, die auf vorhandenes  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  schließen lassen. Bei den Multischichten mit  $N = 2 - 4$  Schichten hingegen, sind entsprechend der Messung nach 100 Wochen, alle Beugungspeaks (für Bi und für  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ), wie nach 28 Wochen vorhanden (in Abbildung 43 und im Inset). Die in Tabelle 6 aufgeführten Beugungspeaks können alle zwei Strukturtypen () zugeordnet werden, wobei die Kristalle der Multischichten mit  $N = 2 - 4$  Schichten langzeitstabil ( $> 100$  Wochen) vorliegen.

Auch bei diesem Filmmaterial übt die oberste Schicht eines Multischichtsystems eine, wenn auch eingeschränkte, passivierende Wirkung auf die darunter befindlichen Schichten aus. Innerhalb der obersten Schicht scheint die Ausbildung von  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  unterbunden zu werden. Möglicherweise bilden sich auch andere Polymorphe des Bismutoxids ( $\alpha -$ ,  $\beta -$  oder  $\gamma -$  Phasen), diese können aber bei dem geringen Filmvolumen des Bi1L ( $N = 1$ ) nicht eindeutig nachgewiesen werden.

#### 4.4.4 Elektrische Untersuchungen an 2D-VHML aus Bismut

Die Darstellung der elektrischen Eigenschaften der ultradünnen Bismutmultischichten (2D-VHML) muss aufgrund der speziellen Eigenschaften in einer anderen Form als bei den bisher vorgestellten Filmen umgesetzt werden. Interessanterweise kann hier ebenfalls für nicht-zeitabhängige Messungen ein Ohm'scher Widerstand (siehe Abbildung 44 links) bei den 2D-VHML verzeichnet werden. Zudem gewähren zeitabhängige Messungen (siehe Abbildung 44 Mitte) Einblicke in ein photoaktives Verhalten der 2D-VHML, welches es als Halbleitermaterial spezifiziert.

Es wurden alle (u.a. die in der Abbildung 44 Mitte gezeigten) in dieser Arbeit vorgestellten zeitabhängigen Messungen mit einer zeitlichen Auflösung von 1 min aufgezeichnet, d.h. ein Datenpunkt pro Minute in jeder dargestellten Zeitreihe.

Die folgende Abbildung 44 zeigt nun beide Möglichkeiten, nicht-zeitabhängig (Grafik links) und zeitabhängig (Grafik Mitte), den elektrischen Flächenwiderstand  $R_s$  zu messen. Die nicht-zeitabhängigen Messungen sind bei abgedunkelter Umgebung der Filme in einem Exsikkator durchgeführt worden. Die zeitabhängigen Messungen zeichnen den täglichen Zyklus des Sonnenstands auf und lagern dabei in einem Exsikkator unmittelbar hinter Fensterglas des Laboratoriums bei einer Luftfeuchtigkeit von  $H = 1\% \text{ r.h.}$  Der rechte Teil der Abbildung 44 zeigt

Fotos der untersuchten Präparationen. Bilder optischer Mikroskopie von einzelnen Filmen aus Bismut, sind im Anhang A5 hinterlegt.

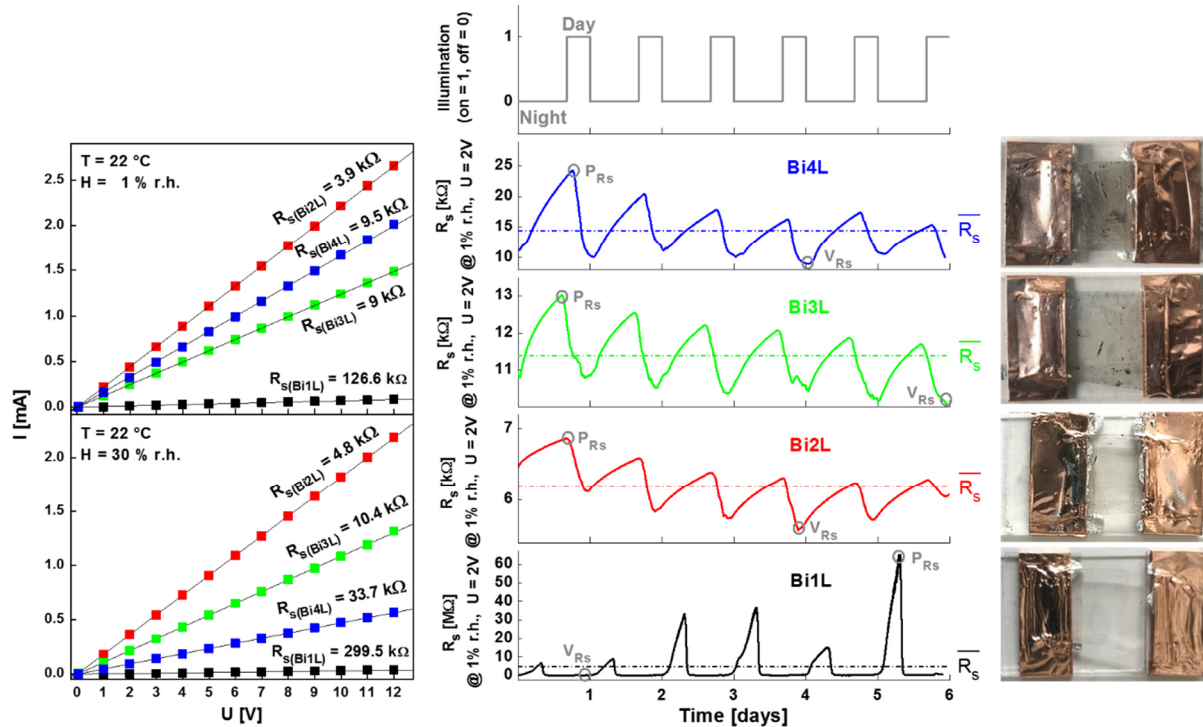


Abbildung 44: Messung des elektrischen Flächenwiderstands  $R_s$  an 2D-VHML mit  $N = 1 - 4$  Schichten, gekennzeichnet mit Bi1L bis Bi4L.

Links: Nicht-zeitabhängige Messungen von  $R_s$  bei gleichen Temperaturen und verschiedenen relativen Luftfeuchtewerten von 1% (oben) und 30% (unten) an ca. 48 Stunden abgedunkelten Filmen.

Mitte: Zeitabhängige Messungen von  $R_s$  bei konstanter Spannung (2V) über einen Zeitraum von 6 Tagen. Die Oszillationen entsprechen der Beleuchtung des Tag-Nacht-Rhythmus (dargestellt durch das Schema oben) dieses Zeitraums, wobei die Maxima den Sonnenaufgang und die Minima den Sonnenuntergang darstellen. Außerdem eingezeichnet der Mittelwert dieses Zeitraums  $\overline{R_s}$  (gestrichelte Linien) und die Werte zur Berechnung des Peak-to-Valley-Verhältnis (graue Kreise).

Diese Messungen beginnen bei  $t = 0$  (entspricht dem Sonnenuntergang).

Rechts: Fotos der untersuchten 2D-VHML aus Bismut auf Glassubstraten mit Filmkonnektierung.

Es konnte hier gezeigt werden, dass die gefertigten Multischichten aus Bismut gegenüber den bisher dargestellten Elementen und Legierungen ungewöhnliches elektrisches Verhalten aufweisen, sie sind elektrisch langzeitstabil und durch Beleuchtung manipulierbar. Die angelegte Arbeitsspannung ist konstant bei  $U = 2\text{ V}$ . Die Bismutfilme verlieren nicht durch (Hydr)oxidation an elektrischer Leitfähigkeit, es stellt sich auch keine Sättigung des elektrischen Widerstands ein. In der Abbildung 44 links ist zu erkennen, dass die zeitunabhängigen Messungen des Flächenwiderstands  $R_s$  bei erhöhter Luftfeuchtigkeit von  $H = 30\%$  r.h. zu größeren Werten von  $R_s$  führen, gegenüber den Messungen bei einer

Luftfeuchtigkeit von  $H = 1\%$  r.h. Die Erhöhung der Luftfeuchtigkeit  $H$  in der Umgebung der untersuchten Filme um  $30\%$  r.h. führt bei gleichen Temperaturen ( $T = 22\text{ °C}$ ) im abgedunkelten Zustand der Filme zu einer Erhöhung des Flächenwiderstands  $R_s$  um Faktor 2,37 beim Bi1L, um Faktor 1,23 beim Bi2L, um Faktor 1,16 beim Bi3L und um Faktor 3,55 beim Bi4L.

Es konnte eine reversible Änderung des Flächenwiderstands  $R_s$  durch veränderte Beleuchtungsverhältnisse (siehe Abbildung 44 Mitte) unter allen Elementen / metallischen Verbindungen nur bei 2D-VHML ( $N = 1 - 4$  Schichten) aus Bismut dokumentiert werden.

Die zeitabhängigen Messungen des Flächenwiderstands  $R_s$  in der Abbildung 44 Mitte zeigen das elektrische Verhalten der Filme im Rahmen der abwechselnden Beleuchtung durch den Tag-Nacht-Rhythmus (Sättigungswerte können hier nicht erreicht werden). Die zu beobachtende Form einer Sägezahnschwingung der Zeitreihe von  $R_s$ , bei der die rechte Flanke eines Peaks (Beleuchtungsphase) immer steiler abfällt als die linke Flanke eines Peaks (Dunkelphase) zeigt, dass bei Tagesanbruch (eintretende Beleuchtung durch Sonnenstrahlen) der Flächenwiderstand  $R_s$  ab dem Peak zu sinken beginnt. Bei Anbruch der Nacht (Drastische Verringerung der Beleuchtung durch Untergang der Sonne) ist dieser Vorgang umgekehrt, d.h. bei Dunkelheit steigt der Flächenwiderstand  $R_s$  ab dem Valley wieder an.

Die Peak-to-Valley-Verhältnisse (PVR) - hier von höchstem Peak ( $P_{R_s}$ ) zu tiefstem Valley ( $V_{R_s}$ ) innerhalb des gesamten Messzeitraums - der zeitabhängigen Flächenwiderstände  $R_s$  der Filme sind unterschiedlich stark ausgeprägt. Die berechneten Peak-to-Valley-Verhältnisse sowie die Mittelwerte des Flächenwiderstands  $\overline{R_s}$ , über den in Abbildung 44 Mitte abgebildeten Messzeitraum, zeigt Tabelle 7 für alle Bismutfilme.

*Tabelle 7: Zusammenfassung der Mittelwerte des Flächenwiderstands und der Peak-to-Valley-Verhältnisse aus den Zeitreihen in Abbildung 44 Mitte.*

| <b>Bismutfilm</b>  | Bi1L (N = 1)      | Bi2L (N = 2)   | Bi3L (N = 3)     | Bi4L (N = 4)     |
|--|-------------------|----------------|------------------|------------------|
| <b>Mittelwert <math>\overline{R_s}</math></b>                            | 4839,2 k $\Omega$ | 6,2 k $\Omega$ | 11,38 k $\Omega$ | 14,47 k $\Omega$ |
| <b>Peak-to-Valley-Verhältnis:<br/><math>PVR = P_{R_s}/V_{R_s}</math></b> | 592,89            | 1,23           | 1,29             | 2,71             |

Wie die Tabelle 7 zeigt verfügt die Monoschicht über den größten mittleren Flächenwiderstand  $\overline{R_s}$  aber auch über das größte PVR unter den untersuchten Bismutfilmen. Die Schwingungsbreite (Maximum - Minimum) ist bei der Monoschicht gegenüber den



anderen Filmen ( $N = 2 - 4$ ) extrem. Die Multischichten ( $N = 2 - 4$ ) zeigen hinsichtlich des  $\overline{R_s}$  mit zunehmenden  $N$  einen linearen Anstieg. Das PVR der Multischichten ( $N = 2 - 4$ ) steigt monoton mit zunehmenden  $N$ . Unter den drei Multischichtsystemen hat die  $N = 4$  Schicht den größten  $\overline{R_s}$  aber auch die größte Schwingungsbreite (Maximum - Minimum).

Es besteht auch bei den zeitabhängigen Messungen des Flächenwiderstands  $R_s$ , neben der Beleuchtungsstärke  $E_v$ , eine Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit  $H$  [% r.h.] und wie sich herausstellen wird, auch von der Temperatur  $T$  [°C], ebenfalls in einer reversiblen Form. Die aufgezeigten Oszillationen in den  $R_s$  Messungen verlangten somit eine entsprechende Herangehensweise und eine systematische Aufzeichnung der Abhängigkeiten des Flächenwiderstands  $R_s$  von den Parametern Temperatur  $T$  [°C] und Luftfeuchtigkeit  $H$  [% r.h.] (siehe Abbildung 45) und in den folgenden Abbildung 47 und Abbildung 48 auch von der Beleuchtungsstärke  $E_v$  [klx] nach der Zeit.

Es wurden Zeitreihen von  $R_s$  [k $\Omega$ ] unter Berücksichtigung der benannten Parameter  $T$  und  $H$  aufgezeichnet, wie die folgende Abbildung 45 für die Doppelschicht ( $N = 2$ ) der 2D-VHML aus Bismut zeigt.

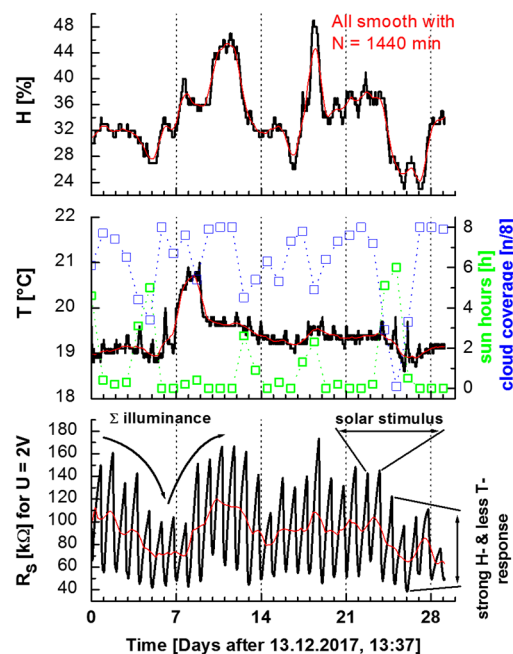


Abbildung 45: Zeitreihen von  $R_s$  (unten) sowie  $T$  (mitte) und  $H$  (oben) für den Zeitraum von 29 Tagen. In alle drei Graphen (schwarze Linie) ist eine Kurve des gleitenden Mittels (rote Linie) über 1440 Punkte (24 h) eingezeichnet. Der Zeitreihe von  $T$  (mitte) wurden Klimadaten für die Sonnenstunden (grüne Quadrate) und für den Bewölkungsgrad (blaue Quadrate) dieses Zeitraums beigelegt. Die Zeitreihe von  $R_s$  zeigt eine Variabilität von  $\Delta = 140$  k $\Omega$  innerhalb dieses Zeitraums. Dem hinzu gefügt sind die vier ausschlaggebenden Faktoren der Variabilität von  $R_s$  ( $\Sigma$  Beleuchtung, Zyklus Sonnenstand, Einfluss von  $H$  und  $T$ ).

Aus der Abbildung 45 kann eine Superposition physikalischer und chemischer Einflussfaktoren auf die elektrische Leitfähigkeit der 2D-VHML interpretiert werden. Die Maxima der Zeitreihe des  $R_s$  entsprechen den Ortszeiten des Sonnenaufgangs, darauf folgt eine abfallende Flanke. Die Minima entsprechen den Ortszeiten des Sonnenuntergangs, worauf eine ansteigende Flanke folgt.

Die chronologischen Daten des Sonnenstands sind für die Lokalität mit den Koordinaten: Breite = 54.0911 und Länge = 13.4038 (Institut für Physik der Universität Greifswald) von Referenz [Gerding] erhalten und mit den Daten von  $R_s$  abgeglichen. Die Filme befinden sich im Laboratorium in der obersten (3.) Etage des Gebäudes und sind nach Nord-West ausgerichtet. Die Beleuchtungsdauer und -Intensität ist entsprechend der Oszillationen der  $R_s$  Zeitreihe der physikalische Faktor, daneben zeigt ebenfalls die Temperatur, wenn auch untergeordneten Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften.

Der Luftfeuchtigkeit kommt eine tragende Rolle im Sinne chemischer Effekte durch Diffusion von  $H_2O$  - Molekülen zu, sie beeinflusst damit auch das elektrische Verhalten der Filme.

Die Ursache hierfür liegt in der Störung der Sauerstoff – Ionenleitung der 2D-VHML aus  $\delta - Bi_2O_3$  (Phase ermittelt durch XRD in Kapitel 4.4.3) durch die  $H_2O$  – Moleküle der Umgebung. Dieser Störung durch  $H_2O$  – Moleküle folgt eine Erhöhung des Flächenwiderstands  $R_s$  in Abbildung 45.

Um den Einfluss der Umgebungsparameter Beweis zu führen, wurden Daten des Climate-Data-Centers, betrieben vom Deutschen Wetterdienst [CDC-DWD], bezogen. Der DWD unterhält eine Wetterstation bei Koordinaten Breite = 54,0967 und Länge = 13,4056 (in Greifswald-Wieck), unweit den oben genannten Koordinaten der Lagerung der Filme. Die eingezeichneten Datenpunkte in der Zeitreihe von T entsprechen der Sonnenscheindauer in Stunden pro Tag h (grüne Quadrate) und dem Bedeckungsgrad durch Wolken in  $n/8$ , wobei  $n = 8$  völlig bedeckt und  $n = 1$  unbedeckt ist (blaue Quadrate). Entgegen den zuvor geschilderten kleinskaligen (kurze Zeiträume) Veränderungen, entsprechend des Zyklus des Sonnenstands wirken sich Temperatur und Luftfeuchte in großskaligeren Ereignissen (längere Zeiträume) auf die elektrischen Eigenschaften der Filme aus. Um sich dies zu vergegenwärtigen, betrachtet man nicht 24 h der Zeitreihe von  $R_s$ , sondern Zeiträume von mehreren Tagen. Bspw. bei Tag 1 – 7 ist eine sukzessive tägliche Verringerung von  $R_s$  zu verzeichnen, was mit den täglich ansteigenden Sonnenscheinstunden (grüne Quadrate) und der Verringerung der relativen Luftfeuchtigkeit (Zeitreihe von H) übereinstimmt. Betrachtet man nun den Zeitraum

Tag 7 – 14, so lässt sich ableiten, dass eine Periode geringer täglicher Sonnenscheinstunden (grüne Quadrate), gekoppelt an eine tageweise relativ hohe Luftfeuchtigkeit (Zeitreihe von H), zu einem kontinuierlichen Anstieg in der Zeitreihe von  $R_s$  führt.

Wie man erkennen kann, ist von allen Einflussfaktoren, insbesondere die Anregung durch Licht die Größe, die es zu quantifizieren galt, um die Oszillationen des Flächenwiderstands  $R_s$  erklären zu können. Es wird das photometrische Maß der Beleuchtungsstärke  $E_v$  ( $\lambda = 380 - 780 \text{ nm}$ ) gemessen und ebenfalls in einer Zeitreihe mit den übrigen Parametern im Einfluss auf die Zeitreihe von  $R_s$  dargestellt, wie die Abbildung 47 zeigt. Während der Messung wurde angestrebt, die Temperatur T und insbesondere die Luftfeuchtigkeit H als Einflussfaktoren möglichst gering und konstant zu halten. Der Film Bi2L ist mit dem Set-Up der elektrischen Leitfähigkeitsmessung innerhalb einer selbst entworfenen Klima-Kammer (Fotos siehe Anhang A4) bei regulierter Luftfeuchtigkeit und Temperatur untergebracht. Die Regulierung der Parameter T und H wird über einen vorprogrammierten Regelkreis umgesetzt, an den eine Infrarotkeramiklampe und ein Ultraschallvernebler angeschlossen sind. Die konstante Reduktion der relativen Luftfeuchtigkeit H wird durch  $P_2O_5$  (Diphosphorpentoxid), eine stark hygroskopischen chemischen Verbindung, realisiert. Das Gehäuse der Klima-Kammer ist aus Polymethylmethacrylat (Plexiglas) und somit zu über 90 % transparent für Strahlung im Wellenlängenbereich, der durch das Beleuchtungsmessgerät erfasst werden kann.

Um die Struktur der Zeitreihen von Bestrahlungsstärke  $E_v$  und Flächenwiderstand  $R_s$  in den folgenden Diagrammen der Abbildung 47 und Abbildung 48 deuten zu können, wird den Zeitreihen eine Erläuterung anhand eines Peaks der Messungen von  $E_v$  und der zugehörigen abfallenden Flanke der Oszillationen in der  $R_s$  Messung vorangestellt. Die Abbildung 46 zeigt hierbei einen Abschnitt einer Zeitreihe von  $E_v$  und  $R_s$  (entnommen aus der folgenden Abbildung 47) für einen Zeitraum von ca. 40 h.

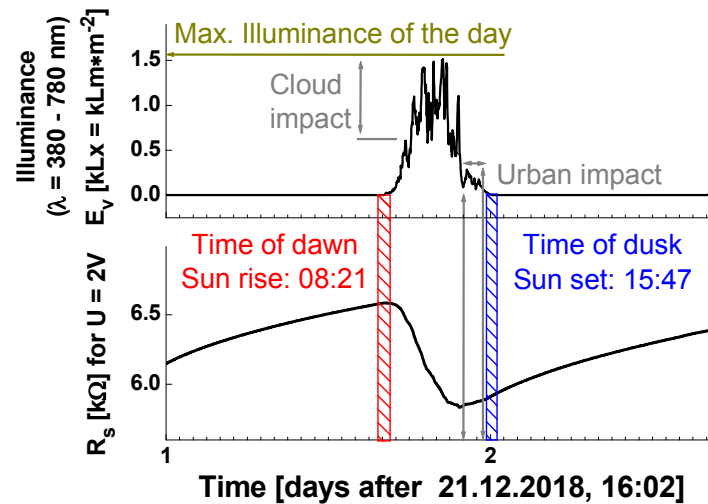


Abbildung 46: Singuläre Darstellung eines Peaks in der Beleuchtungsstärkemessung  $E_v$  (oben) und der daraus resultierenden Konsequenz auf die Messung des, sich durch Beleuchtung verringernden, Flächenwiderstands  $R_s$  (unten). Eingetragene Zeiten der Dämmerungsphasen sowie des Sonnenauf- bzw. Sonnenuntergangs sind der Referenz [Gerding] entnommen.

In der Abbildung 46 oben ist, in dem horizontal gestreckten Format des Peaks (gegenüber Zeitreihenmessungen von mehreren Tagen bis Wochen) der Beleuchtungsstärkemessung  $E_v$ , der zeitliche Verlauf und die atmosphärischen (Wolkeneinfluss) sowie bebauungstechnischen (urbane Einflüsse) Auswirkungen auf das Beleuchtungsstärkemessgerät ersichtlich.

Nach der ansteigenden Flanke von  $R_s$  durch die Dunkelphase (Nacht) folgt sofort auf den Sonnenaufgang eine Reaktion des Materials, sodass  $R_s$  mit Anbruch der Hellphase (Tag) zu sinken beginnt. Die Wolken bzw. Wolkendecken können die gemessenen Maximalwerte (hier ca. 1600 lx, gekennzeichnet durch dunkelgrüne horizontale Linie) temporär auf etwa 1/3 des Maximalwerts von  $E_v$  mindern, was aber nicht zur Änderung des fortwährend sinkenden Flächenwiderstands  $R_s$  führt. Der hin zur Abenddämmerung sichtbare Effekt der umliegenden Bebauung führt zur Stagnation des sinkenden  $R_s$ , der Verlauf ist dann kurzzeitig nahezu horizontal (Aussage bezieht sich auf die größte Menge der Peaks) zur Zeitachse (abhängig vom Horizontalwinkel (Azimut) der Sonne und von atmosphärischen Eigenschaften, wie Wolken, Luftfeuchtigkeit und möglicherweise Feinstaubkontaminationen). Ab diesem Zeitpunkt hat die Sonne einen so geringen Vertikalwinkel (Elevation), sodass sie unter die laterale Linie der Oberkante der umliegenden Gebäude (Mat-Nat-Fakultät) gewandert ist, womit die Einstrahlung auf den Beleuchtungsstärkemesser und den Film (am Fenster des Physik Instituts, Nord-West orientiert) nicht mehr direkt, sondern hauptsächlich diffus gestreut, durch Reflexion von Gebäude- insbesondere von Fensteroberflächen erfolgt. Mit dem Eintritt in die

Abenddämmerung steigt dann der  $R_s$  schneller, es folgt wieder eine ansteigende Flanke von  $R_s$  und der hier gezeigte Zyklus der Flächenwiderstandsperiode, wie er bspw. auch in den folgenden Diagrammen der Abbildung 47 und Abbildung 48 untersucht wird, beginnt erneut. In den folgenden Darstellungen der  $E_v$  - Zeitreihen erscheinen die Peaks aber spitzer (ohne Plateau der Beleuchtungsstärke des Tages), weil sie grafikbedingt gestaucht dargestellt sind.

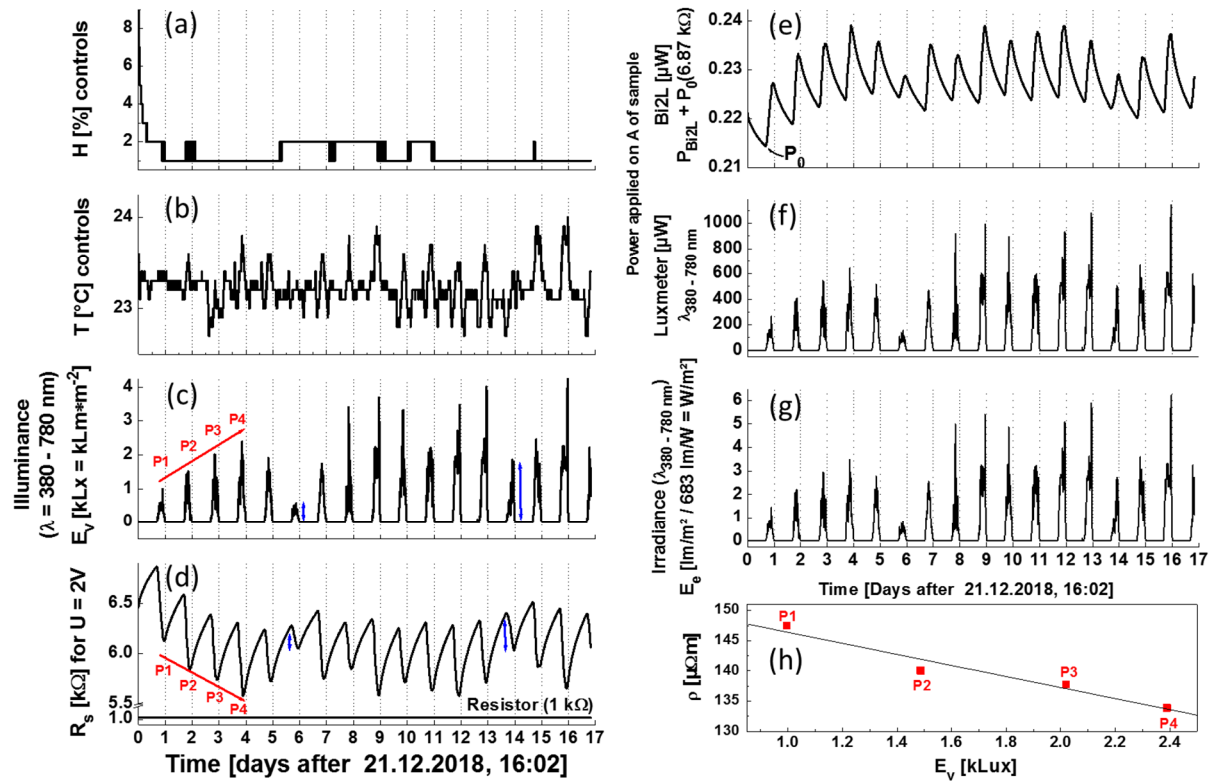


Abbildung 47: Zeitreihen des Bi2L von  $R_s$  (d) und  $E_v$  (c) sowie  $T$  (b) und  $H$  (a) für den Zeitraum von 17 Tagen. Die Parameter  $T$  (b) und  $H$  (a) sind innerhalb der Klimmakammer eingestellt und werden sensorisch kontrolliert. In die Zeitreihe von  $R_s$  sind Ergebnisse einer simultanen Messung eines genormten Widerstands von 1kΩ (Resistor) zur Prüfung des Messgeräts eingefügt.

Die eingezeichneten Punkte P1-P4 in (c) und (d) sind in der Grafik von (h) des spezifischen Widerstands  $\rho$  verarbeitet. In (g) ist die Bestrahlungsstärke, errechnet aus der Beleuchtungsstärke (c) dargestellt. Die berechnete auftreffende Strahlungsleistung am Detektor (g) sowie die umgesetzte Leistung der Doppelschicht Bi2L sind in Grafik (e) gegeben.

In der Abbildung 47 sind die Parameter  $T$  und  $H$  abgebildet, diese wurden innerhalb der Klimmakammer eingestellt und weitestgehend konstant gehalten. Die Luftfeuchtigkeit  $H$  ist mit  $P_2O_5$  auf 1 – 2 % r.h. reduziert. Die Temperatur  $T$  liegt durch einen Regelkreis gesteuert konstant bei  $23,3 \pm 0,5$  °C. Die zu untersuchenden Parameter sollten in diesem Versuch, möglichst isoliert, die Beleuchtungsstärke  $E_v$  sowie der durch Beleuchtung beeinflusste Flächenwiderstand  $R_s$  sein. In der Abbildung 47 ist nun zu erkennen, dass in den ersten vier

Messtagen die Maximalwerte der Beleuchtungsstärke  $E_v$  mit zunehmender Anzahl an Tagen steigen. In Relation dazu sinken die Minimalwerte des Flächenwiderstands  $R_s$  in den ersten vier Messtagen mit zunehmender Anzahl an Tagen.

Jeweils ein Datenpaar aus Maximalwert der gemessenen Intensität von  $E_v$  [lx] und Minimalwert von  $R_s$  [ $\Omega$ ] (dargestellt ist  $\rho$  [ $\Omega m$ ]) sind für jeden der ersten vier Messtage in Abbildung 47h aufgetragen. Damit ergibt sich unter Einbeziehung der Schichtdicke  $d$  des Bi2L (bekannt aus XRR Messungen) eine Verringerung (Steigung der linearen Fitfunktion) des spezifischen Widerstands  $\rho = R_s \cdot d$  [ $\Omega m$ ] pro gemessener Beleuchtungsstärke  $E_v$  [lx] in einem Maß von slope = -9,14 n $\Omega m$ /lx.

In den Zeitreihen von  $E_v$  und  $R_s$  in Abbildung 47 sind außerdem blaue Pfeile eingezeichnet, die die allgemeine Auswirkung der Intensität der Bestrahlungsstärke und der daraus folgenden Intensität der Veränderung des Flächenwiderstands darstellen. D.h. ist das Peak-to-Valley-Verhältnis der  $E_v$  – Messung klein, so ist auch das Peak-to-Valley-Verhältnis bei der zugehörigen  $R_s$  – Messung klein und umgekehrt.

Die zu beobachtende Form einer Sägezahnsschwingung der Zeitreihe von  $R_s$ , bei der die rechte Flanke eines Peaks (Beleuchtungsphase) immer steiler abfällt als die linke Flanke eines Peaks (Dunkelphase) verdeutlicht eine Art Memoryeffekt im Filmmaterial. Es ist davon auszugehen, dass die Reaktivität des Filmmaterials auf äußere Einflüsse (u.a. Beleuchtungsstärke  $E_v$ ) nicht nur von dem akuten Zustand während der Messung, sondern auch von der Historie im Vorfeld der Messung abhängt. Wie später aufgezeigt wird, besteht ein massives nicht-uniformes Verhalten zwischen Anregung und Abregung von Ladungsträgern im Material. Wobei die Anregung in viel kürzeren Zeiträumen, als die Abregung verläuft (Memoryeffekt).

Durch Normierung der Beleuchtungsstärke  $E_v$  [ $lx = lm \cdot m^{-2}$ ] mittels des Maximalwerts des photometrischen Strahlungsäquivalents  $K_M = 683 lm W^{-1}$  kann in die Bestrahlungsstärke  $E_e$  [ $W \cdot m^{-2}$ ] für das Wellenlängenfenster 380-780 nm umgerechnet werden. Dies zeigt die Abbildung 47g. Bezieht man die Bestrahlungsstärke  $E_e$  auf die der Strahlungsquelle exponierten Größe der Filmfläche  $A$ , kann daraus die Bestrahlungsleistung [W] im Wellenlängenbereich  $\lambda = 380 - 780 nm$ , eintreffend an der Detektoroberfläche und mit Annahme diese wäre so groß wie die Filmfläche des Bi2L ( $A_{Bi2L} = 1,84 \cdot 10^{-4} m^2$ ), berechnet werden (Abbildung 47f). Die Bestrahlungsstärke wird dadurch in eintreffender elektrischer Leistung  $P$  [W] ausgedrückt und variiert nun mit der Intensität der Bestrahlung in Abhängigkeit des Sonnenstand-Zyklus.

Abbildung 48: Zeitreihen des Bi2L von  $R_s$  bzw.  $\rho$  (d) und  $E_v$  (c) sowie  $T$  (b) und  $H$  (a) für den Zeitraum von 37 Tagen. Die  $T$  (b) und die  $H$  (a) sind nicht-kontrollierte Parameter. Die grüne Linie zeigt den Trend der Messkurve über den gesamten Messzeitraum. Die Zeitreihen beginnen bei Sonnenaufgang und enden bei Sonnenuntergang 37 Tage später. Rechts neben den Zeitreihen sind durch FFT erhaltene Frequenzen der einzelnen Zeitreihen abgebildet. Die Werte der dominanten Frequenzen  $\nu^{-1}$  sind für die Zeitreihen von  $E_v$  und  $R_s$  eingetragen.

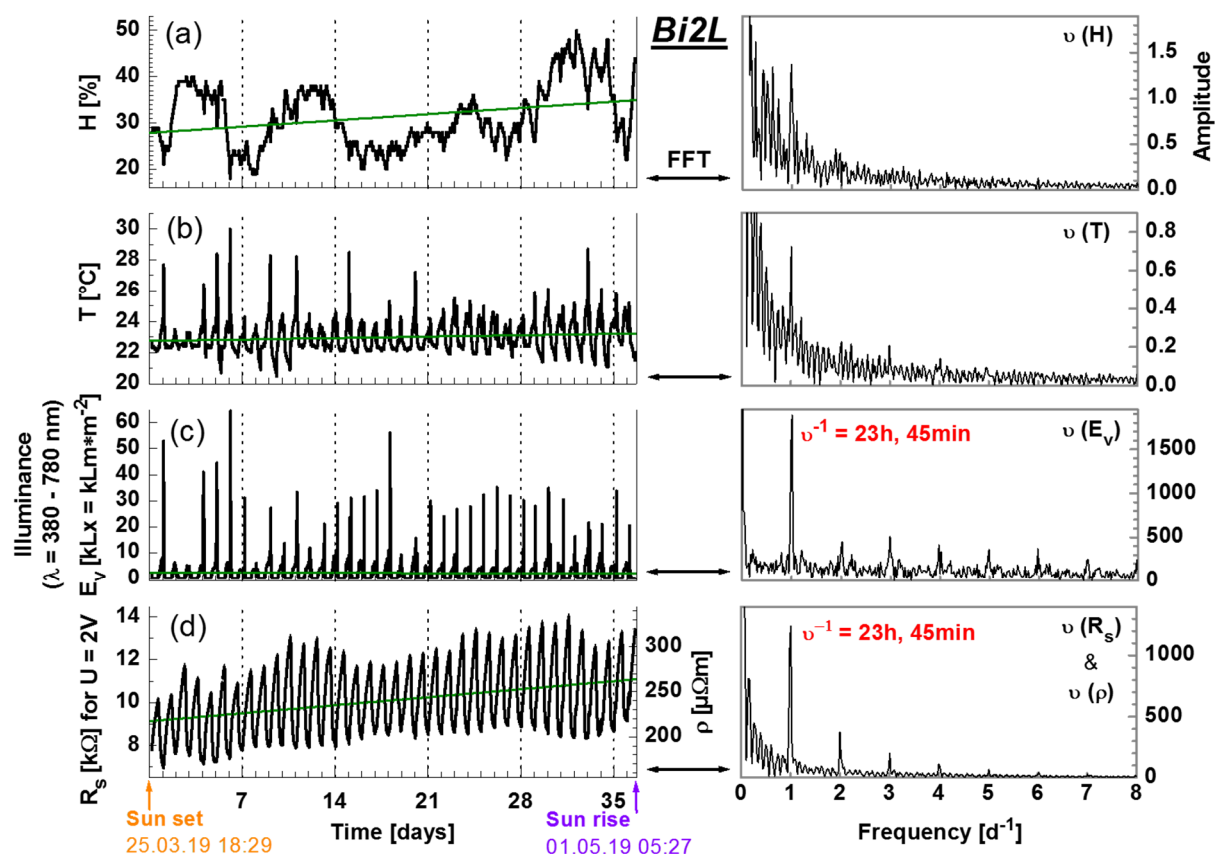


Abbildung 48: Zeitreihen des Bi2L von  $R_s$  bzw.  $\rho$  (d) und  $E_v$  (c) sowie  $T$  (b) und  $H$  (a) für den Zeitraum von 37 Tagen. Die  $T$  (b) und die  $H$  (a) sind nicht-kontrollierte Parameter. Die grüne Linie zeigt den Trend der Messkurve über den gesamten Messzeitraum. Die Zeitreihen beginnen bei Sonnenaufgang und enden bei Sonnenuntergang 37 Tage später. Rechts neben den Zeitreihen sind durch FFT erhaltene Frequenzen der einzelnen Zeitreihen abgebildet. Die Werte der dominanten Frequenzen  $\nu^{-1}$  sind für die Zeitreihen von  $E_v$  und  $R_s$  eingetragen.

Die synchron angelegten Messreihen von  $R_s$  sowie den Parametern  $E_v$ ,  $T$  und  $H$  in Abbildung 48 wurden über einen Zeitraum von 37 Tagen aufgezeichnet. Der Beginn der Abszisse sowie dessen Ende werden durch die Ortszeiten des Sonnenuntergangs am 25.03.2019 und des Sonnenaufgangs am 01.05.2019 [Gerding] markiert. Die relative Luftfeuchte  $H$  in Abbildung 48a folgt keiner Periodizität, wie dessen Fast-Fourier-Transformationsspektrum (FFT) zeigt. Die Temperatur  $T$  in Abbildung 48b zeigt tägliche Maxima (Peaks) bedingt durch die Aufwärmung der tagesabhängigen Beleuchtungsstärke. Das Signal ist aber nicht hinreichend harmonisch, um dies in den FFT-Spektren widerzuspiegeln. Die Graphen der Abbildung 48 für die Beleuchtungsstärke  $E_v$  (c) und  $R_s$  bzw.  $\rho$  (d) verfügen über signifikante periodische Muster, wie deren FFT-Spektren eindeutig belegen. Die dominanten Frequenzen der  $R_s$  bzw.  $\rho$ - und  $E_v$ -Zeitreihen liegen bei hohen Amplitudenwerten bei  $\nu^{-1} = 23\text{h}, 45\text{min}$ . Der regierende Mechanismus der Variation von  $R_s$ , durch die Beleuchtungsstärke  $E_v$ , ist hiermit belegt. Der leichte zeitliche Versatz von 15 min zur jährlich mittleren Tageslänge von ca. 24 h begründet sich, wie bereits geschildert, in dem Memoryeffekt des Materials, wobei An- und Abregung der Ladungsträger in unterschiedlichen Zeiträumen geschehen. Es bestehen aber auch, förmlich vorgegebene Abweichungen durch den Sonnenzyklus. Die natürlichen jährlichen Extrema sind:  $\Delta_t = +16\text{min}, -14\text{min}$ . Diese beiden Werte entsprechen den maximalen Abweichungen zw. wahrer Sonnenzeit und mittlerer Sonnenzeit (siehe Zeitgleichung in Referenz [Hughes]). Die Zeitgleichung berücksichtigt Abweichungen zw. dem Längengrad entsprechenden Sonnenstand (wahre Sonnenzeit) eines Ortes und der abgelesenen Uhrzeit eines Chronographen (mittlere Sonnenzeit). Für das Startdatum der Messung (26.03.2019) liegt diese Abweichung bei -06min, 03 sek. Für das Enddatum der Messung (01.05.2019) liegt die Abweichung bei +02min, 48sek. In Summe ist das über den gesamten gemessenen Zeitraum, in der Abbildung 48, eine latente aber bemerkenswerte Abweichung von ca. 9 min. Eine registrierbare, wenn auch untergeordnete Rolle, nimmt die relative Luftfeuchtigkeit  $H$  ein, sie ist jedoch über mehrere Perioden erst wirksam und kommt nicht wie die Beleuchtungsstärke in kurz- bzw. kleinskaligen Ereignissen zum Tragen. Hierfür sind Trendlinien (dunkelgrüne lineare Funktionen) in alle Zeitreihen von Abbildung 48 eingefügt. Der Trend bei den Zeitreihen von  $E_v$  ist streng parallel zur Abszisse bzw. schwach monoton steigend für  $T$ . Die Trendlinien von  $R_s$  bzw.  $\rho$  und der relativen Luftfeuchtigkeit  $H$  erfahren dagegen eine monotone Steigung über den dargestellten Zeitraum in vergleichbaren Verhältnissen. Die schwache Variation von  $R_s$  bezogen auf größere Zeitintervalle von



mehreren Tagen bzw. Wochen kann dem Parameter  $H$  zugerechnet werden, wobei Ereignisse des Beleuchtungswechsels (in  $E_v$ ) zu starken Variationen bezogen auf kurze Zeitintervalle (Stunden, Minuten) des Flächenwiderstands  $R_s$  führen.

Aufgrund der Beobachtungen, der Einflussnahmen von Beleuchtung und Temperatur (sowie Luftfeuchtigkeit) auf die elektrischen Eigenschaften des Filmmaterials, wurden Versuche unternommen, Ladungsträgerdichte CCC, dessen Mobilität  $\mu$  sowie den Hall-Koeffizienten  $R_H$  des Filmmaterials zu bestimmen. Hierfür eignet sich die Messung der Hall-Spannung im Filmmaterial. Die Abbildung 49 zeigt u.a. die Mittelwerte der Messreihen der o.g. Parameter sowie die Standardabweichung als Fehlerbalken für einen 5 Monate lang abgedunkelten Bi2L - Film (links) und für den selben Bi2L - Film nach 10 Stunden Beleuchtung mit  $E_v = 6 \text{ klx}$  (rechts).

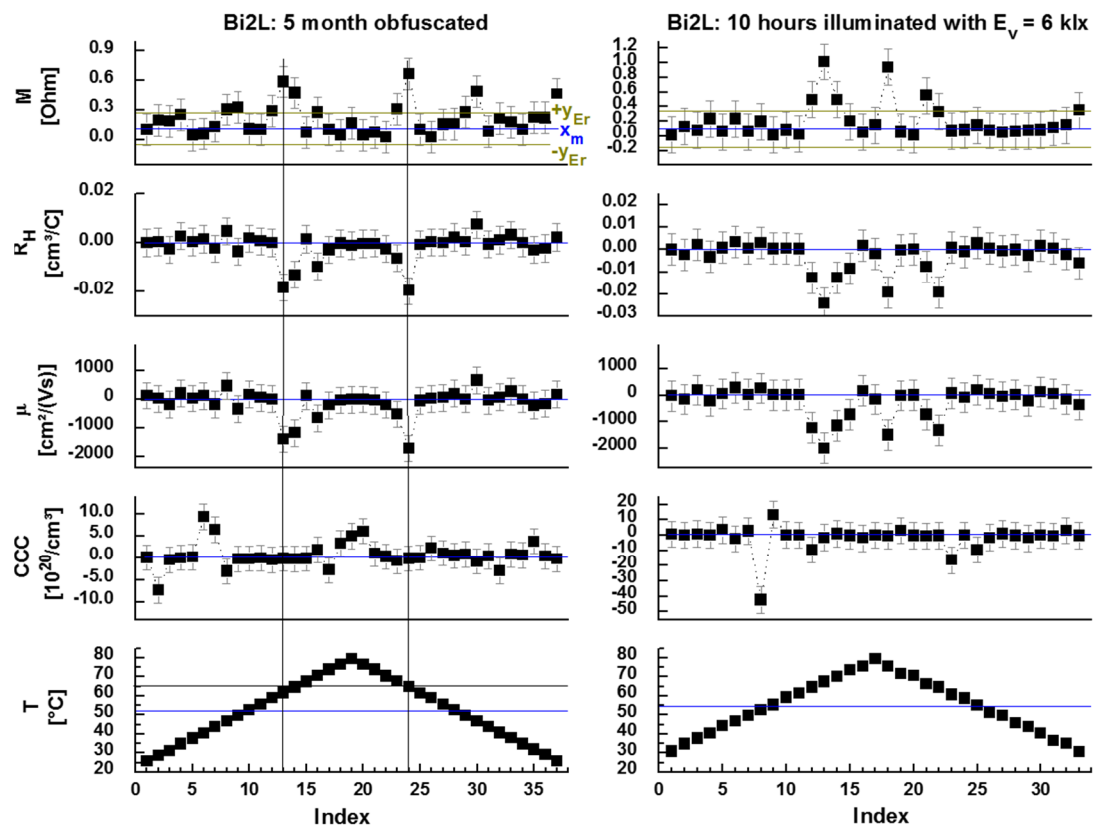


Abbildung 49: Messung der Hall-Spannung an einem 2D-VHML aus Bismut mit  $N = 2$  Schichten. Die Parameter  $M$ ,  $R_H$ ,  $\mu$ , CCC wurden in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  ( $T$  ist zu sehen als Rampe im untersten Diagramm) aufgezeichnet. Links: Der Film wurde 5 Monate in Dunkelheit gelagert. Es sind Mittelwerte aus 3 Messreihen dargestellt. Rechts: Der gleiche Film nach 10 Stunden ( $E_v = 6 \text{ klx}$ ) Beleuchtung. Es sind Mittelwerte aus 2 Messreihen dargestellt. Die Standardabweichung wurde berechnet und jedem Datenpunkt zugeordnet (graue Fehlerbalken). Die Standardabweichung wurde hier auch genutzt, um bei jedem dargestellten Parameter eine umhüllende Funktion  $\pm y_{Er}$  um den Wert  $y = 0$  zu konstruieren (dunkelgelbe Linien), um den bereinigten Mittelwert  $x_m$  (blaue Linien) aus darin befindlichen Datenpunkten bilden zu können. Die umhüllende  $\pm y_{Er}$  ist aus Darstellungsgründen nur im Parameter  $M$  (links, rechts) eingezeichnet.

Die Daten in Abbildung 49 sind in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  [°C] aufgenommen und bestehen aus Mittelwerten mehrerer Messreihen (Datensatz unbeleuchtet aus 3 Messreihen, Datensatz beleuchtet aus 2 Messreihen). Jedem Index (Abszisse) kann ein Temperaturwert  $T$  (Ordinate), dargestellt als Temperaturreampe, zugeordnet werden. Jedem Temperaturwert  $T$  kann wiederum über die Temperaturreampe ein Datenpunkt der zu betrachtenden Parameter (Ordinate) zugeordnet werden. Die Parameter sind hierbei von unten nach oben: Ladungsträgerdichte  $CCC$ , Ladungsträgermobilität  $\mu$ , Hall-Koeffizient  $R_H$  und Magnetoresistivität  $M$ . Die Magnetoresistivität  $M$  ist die Empfindlichkeit des Materials gegenüber einem angelegten äußeren Magnetfeld hinsichtlich der Änderung seines elektrischen Widerstands (Einheit [ $\Omega$ ]).

Die, in beide Grafiken gelegten horizontalen blauen Linien kennzeichnen den berechneten Mittelwert  $x_m$  der entsprechenden Parameter der, wie oben beschrieben erhaltenen, Datensätze. Dieser Mittelwert  $x_m$  wurde aus bereinigten Daten gewonnen, welche gewährleisten, dass intensive Temperatureffekte bzw. messtechnische Ausreißer nicht in die Betrachtung der Unterschiede zwischen unbeleuchtetem und beleuchtetem Zustand einwirken. Die hierfür verwendete Standardabweichung dient dazu, bei jedem Parameter eine umhüllende Funktion mit dem Radius  $y_{Er}$  um den Wert  $y = 0$  zu konstruieren (dunkelgelbe Linien mit  $+y_{Er}$  bzw.  $-y_{Er}$ ), um anschließend den bereinigten Mittelwert  $x_m$  (blaue Linien) aus den verbleibenden -durch die umhüllende Funktion eingeschlossenen- Datenpunkten bilden zu können. Diese so gewonnenen Mittelwerte  $x_m$  (Mean Value of Parameter) werden in der anschließenden Abbildung 50 für alle Parameter im unbeleuchteten und im beleuchteten Zustand des Materials verglichen.

Die linke Grafik in Abbildung 49 ist außerdem mit einer horizontalen und zwei vertikalen schwarzen Linien versehen. Diese kennzeichnen signifikante Punkte der einzelnen Parameter, bei bestimmten Temperaturen auf der Temperaturreampe. Symmetrisch um den Zenit der Temperaturreampe (80 °C) liegen links- und rechtsseitig die gekennzeichneten Temperaturen bei 60 – 65 °C. An diesen Punkten kommt es bei konstanter Ladungsträgerdichte  $CCC$  zu prompten Vorzeichenwechsel sowie zu drastischer quantitativer Erhöhung der Ladungsträgermobilität  $\mu$  sowie des Hall-Koeffizienten  $R_H$ . Als Folge dessen, erhöht sich die Magnetoresistivität  $M$  um ca. das 5fache. Bei dieser Temperatur (60 – 65 °C) scheint der Ladungsträgertyp  $n = e^-$  vermehrt aus dem Valenz- in das Leitungsband angeregt zu werden.

Da Elektronen eine geringere effektive Masse  $m_e^*$  aufweisen, können diese schneller mobilisiert werden, als Defektelektronen mit größerer effektiver Masse  $m_p^*$  [Jain].

Nach 10h Anregung durch einen kontinuierlichen Strahler (Glühbirne) bei einer Beleuchtungsstärke von  $E_v = 6 \text{ klx}$ , zeigt das Filmmaterial ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten, wie unbeleuchtet. Unterschiede werden aber deutlich, insofern die Daten als bereinigte Mittelwerte  $x_m$  der in Abbildung 49 dargestellten Messreihen, in einem Balkendiagramm gegenüber gestellt werden. Diese Darstellungsmöglichkeit zeigt die Abbildung 50. Hier stellen sich erhebliche und materialcharakterisierende Unterschiede zwischen dem unbeleuchteten und dem beleuchteten Zustand heraus.

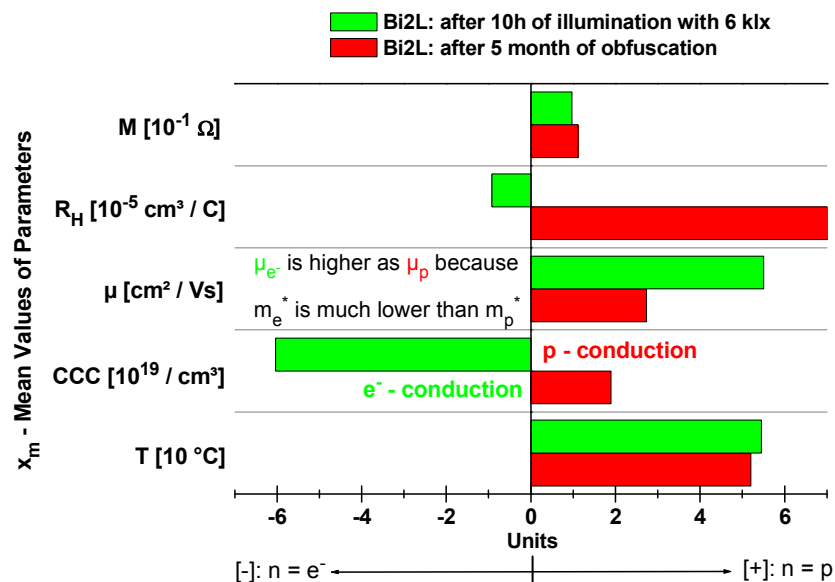


Abbildung 50: Zusammenfassende Darstellung der Messreihen aus der Abbildung 49. Hier wurden nochmals Mittelwerte (bereinigt von Daten deren Werte größer/kleiner als die umhüllende Funktion  $\pm y_{Er}$  in Abbildung 49 waren) zur Gegenüberstellung des unbeleuchteten und beleuchteten Zustands des Bi2L Films gebildet.

Die in Abbildung 50 gezeigten Balkendiagramme entsprechen dem Mittelwert  $x_m$ , der aus mehreren Messungen gemittelten - und von Temperatureffekten sowie Ausreißern bereinigten - Daten der einzelnen Parameter. Dieses Balkendiagramm repräsentiert die Eigenschaften des Materials (Bi2L) im unbeleuchteten und im beleuchteten Zustand. Die Werte des unbeleuchteten Films sind rot, die des beleuchteten Films grün dargestellt.

Besonders fällt auf, dass der unbeleuchtete Film über deutlich geringere Mobilitätswerte  $\mu$  aber über einen größeren sowie positiven Hall-Koeffizienten verfügt. Der beleuchtete Zustand des Filmmaterials scheint gekennzeichnet zu sein, durch erhöhte Ladungsträgerdichten CCC

mit negativem Vorzeichen sowie eine viel höhere Mobilität  $\mu$  (grüne Balken). Der beleuchtete Zustand besitzt, bedingt durch den dominanten Ladungsträger  $e^-$  einen negativen Hall-Koeffizienten. Eine Erklärung für dieses Materialverhalten könnte in den unterschiedlichen effektiven Massen  $m_e^*$  und  $m_p^*$  liegen. Nach der Referenz [Jain] entspricht die effektive Masse der Leitungselektronen in metallischen Bismut  $m_e^* \approx 0,05 \cdot m_e$  und die der Defektelektronen  $m_p^* \approx 2,55 \cdot m_e$  (mit:  $m_e = 9,109 \dots \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ ). Vergleiche zur gemessenen Ladungsträgerdichte CCC gibt Tabelle 8 mit Bezug zur Materialdicke  $d$  der Literaturwerte.

*Tabelle 8: Vergleich der Messwerte von CCC mit Literaturwerten*

| Diese Arbeit: CCC ( $\text{cm}^{-3}$ )                              | Literaturwerte: CCC ( $\text{cm}^{-3}$ ) |  |   |  |
|---|--|--|---|--|
| 2D-VHML<br>(2L mit $d = 24 \text{ nm}$ )                            | Bismut, Volumen<br>[Hofmann]             | Bismut, Film<br>[Frankl]                   | Bismutoxid, Film<br>[Leontie2]  | Bismutoxid, Film<br>[Killedar]             |
| Dunkel: $1,89 \cdot 10^{19}$<br>Beleuchtet: $ -6.04 \cdot 10^{19} $ | $d_{(\infty)} = 14,1 \cdot 10^{22}$      | $d_{(200 \text{ nm})} = 2,6 \cdot 10^{18}$ | $d_{(34 \text{ nm})} = 8,3 \cdot 10^{17}$<br>$d_{(46 \text{ nm})} = 1,65 \cdot 10^{18}$ | $d_{(200 \text{ nm})} = 3,8 \cdot 10^{19}$ |

Der Vergleich der ermittelten Werte von CCC mit den Literaturwerten zeigt, dass die Zahlenwerte der gemessenen Ladungsträgerdichten CCC fast mittig zwischen den angegebenen Literaturwerten von metallischen Bismut als Volumenmaterial und dünnen Filmen aus Bismutoxid liegen. Das legt die Annahme nahe, dass das metallische Bismut eingebettet in Bismutoxid bzw. auch in Bismuthydroxid, als substituierte Ressource für die Ladungsträger  $e^-$  fungiert. Bei Beleuchtung, d.h. durch photonische Anregung überwiegt dann der Ladungsträger  $e^-$  im Halbleitermaterial gegenüber dem Ladungsträger  $p$  im unbeleuchteten (nicht photonisch angeregten) Zustand des Bismutoxid bzw. -Hydroxid.

Die Magnetoresistivität  $M$  ist im unbeleuchteten sowie beleuchteten Zustand nahezu identisch groß. Das positive Vorzeichen von  $M$  zeigt an, dass der elektrische Widerstand des Filmmaterials bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes zunimmt.  $M$  liefert aber keine direkten Aussagen über die Magnetisierbarkeit des Materials. Es kann also auf magnetische sowie unmagnetische (d.h. auch auf para- und diamagnetische) Materialien angewandt werden. Metallisches Bismut gilt als das stärkste diamagnetische Element mit einer magnetischen Suszeptibilität von  $\chi = -280,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Bismutoxid  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  gilt ebenfalls als stark diamagnetisch mit  $\chi = -83 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Die Induktion eines Magnetfelds im verwendeten, stark diamagnetischen, Ausgangsmaterial ist durch den Parameter  $M$  für die hier untersuchten Filme nicht einzusehen.

#### 4.4.5 Optische Untersuchungen an 2D-VHML aus Bismut

Die drastische Beleuchtungsempfindlichkeit des Materials forderte eine Aufklärung halbleiterphysikalischer Größen. Mittels Verarbeitung der Daten aus der optischen Spektroskopie konnte der Bandabstand des Materials für direkte Übergänge (photonische Anregung) sowie für indirekte Übergänge (photonische und phononische Anregung) berechnet und grafisch dargestellt werden.

Der Ermittlung des Bandabstands voraus gegangen ist ein Verfahren, wie es bei Halbleitermaterialien üblich ist. Der Bestimmung des Bandabstands mittels optischer Spektroskopie liegt die folgende Beziehung [Gujar1] zu Grunde:

Formel 69 
$$\alpha = \frac{(\psi \cdot h\nu - \psi \cdot E_g)^r}{h\nu}$$

Mit:  $\alpha$  = Absorptionskoeffizient,  $\psi$  = materialspezifische Konstante - unabhängig von der Photonenenergie,  $E_g$  = Bandabstand,  $h\nu$  = Photonenenergie der Primärintensität,  $r$  = Art des Übergangs.

Die o.g. Gleichung kann umgestellt werden zu:

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = \psi \cdot (h\nu - E_g)$$

Die Art des Übergangs ist mit dem Exponenten  $r$  ausgewiesen und in der Tabelle 9 zusammen gefasst.

Tabelle 9: Werte des Exponenten  $r$

| <b>r</b>          | <b>2</b>       | <b>1/2</b>       | <b>2/3</b>      | <b>1/3</b>        |
|-------------------|----------------|------------------|-----------------|-------------------|
| Art des Übergangs | Direkt erlaubt | Indirekt erlaubt | Direkt verboten | Indirekt verboten |

Zunächst wurde der, aus den Spektren der UV/Vis/NIR-Messungen erhaltene wellenlängenabhängige Transmissionsgrad  $T_{opt}$  und die aus XRR-Messungen bekannte Schichtdicke  $d$  in die folgende mathematische Beziehung [Leontie1] gesetzt und der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  als Funktion des wellenlängenabhängigen Transmissionsgrads  $T_{opt}$  berechnet.

Formel 70 
$$\alpha [nm^{-1}] = f(T_{opt}) = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{1}{T_{opt}}$$

Die so erhaltene Funktion  $\alpha = f(T_{opt})$  wird mit der Photonenenergie  $h\nu$  multipliziert und gegen die Photonenenergie  $h\nu$  der UV/Vis/NIR - Messung aufgetragen. Dies führt unter Berücksichtigung des entsprechenden Exponenten  $r$  der jeweiligen Übergänge (Tabelle 9) zu monotonen Exponentialfunktionen (geschlossene rote und blaue Linien in Abbildung 51) der Form:  $(\alpha h\nu)^{1/r} = f(h\nu)$ .

Wird die Ableitung (nicht in der Grafik eingezeichnet) dieser Funktionen  $(\alpha h\nu)^{1/r} = f(h\nu)$  nach  $h\nu$  gebildet, kann ein Bereich mehrerer Datenpunkte verortet werden, an dem sich die Steigung der Funktion nicht mehr verändert. Wenn man diesen, so erhaltenen linearen Teil bis zum Ordinatenwert = 0 extrapoliert, lässt sich der Bandabstand  $E_g [eV]$  als Schnittpunkt mit der Abszisse (Abbildung 51) berechnen bzw. im Diagramm ablesen. Diese Form der Darstellung wird auch als Tauc-Plot bezeichnet [Stenzel].

Die folgende Abbildung 51 zeigt eine grafische Übersicht der erlaubten direkten und indirekten Übergänge. Erlaubt sind Interbandübergänge zwischen Valenz- und Leitungsband. Die verbotenen Übergänge (Intrabandübergänge) innerhalb des Valenzbandes bzw. innerhalb des Leitungsbandes sind bei diesen Untersuchungen nicht relevant und die zugehörigen Grafiken sind im Anhang A6 zu finden.

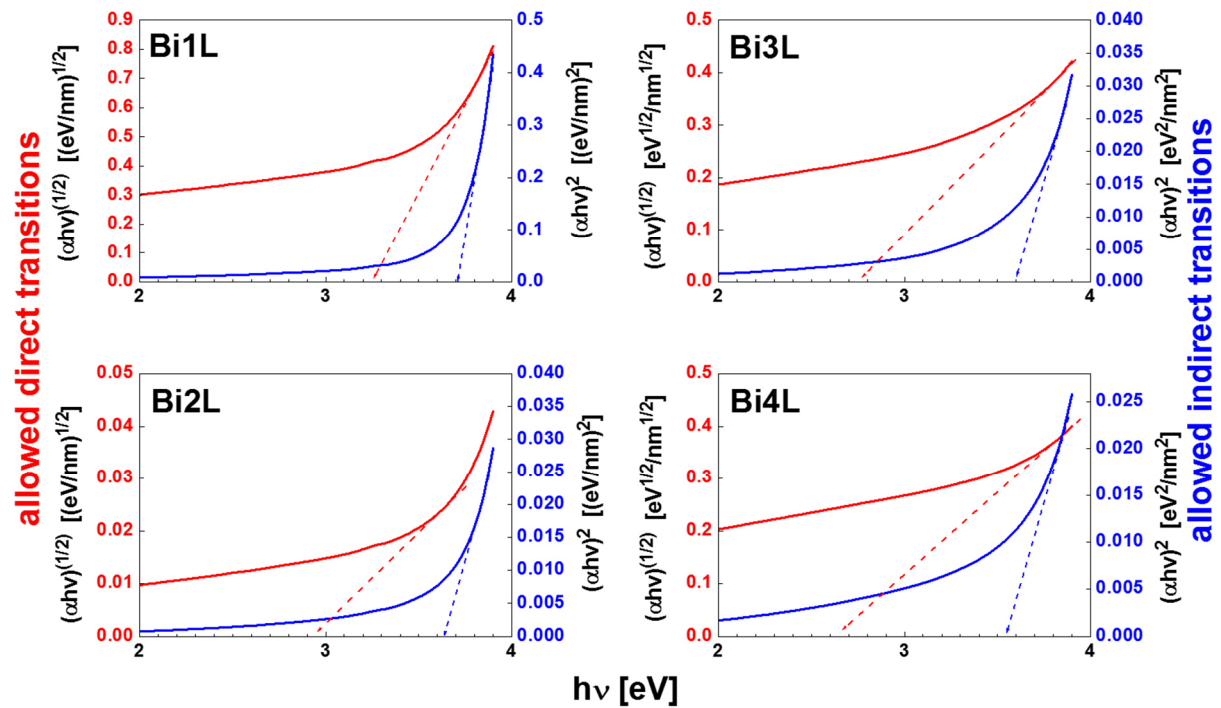


Abbildung 51: Erlaubte direkte (rote Graphen) und erlaubte indirekte (blaue Graphen) Übergänge für 2D-VHML aus Bismut für Filme mit  $N = 1 - 4$  Schichten. Geschlossene Linien entsprechen Messpunkten. Der gestrichelte Pfeil ist eine Extrapolation des, aus der Ableitung erhaltenen linearen Anteils (Ableitung ist nicht eingezeichnet). Der Schnittpunkt der Extrapolation mit der Abszisse zeigt den Bandabstand in [eV] des jeweiligen Films an.

Die aus der o.g. Berechnungsgrundlage ermittelten und in Abbildung 51 (sowie im Anhang A6) dargestellten Bandabstände  $E_g$  der Filme  $N = 1 - 4$  Schichten aus Bismut werden in der folgenden Abbildung 52b zusammengefasst.

Eine weitere Analyseoption ist die Quantifizierung der Urbach-Energie  $\Delta E$ . Zur Ermittlung dient der Bereich der Funktion von  $\alpha$  unterhalb der direkten Bandlücke der Abbildung 51. Wenn man die in Abbildung 51 dargestellten Funktionen von  $\alpha$  logarithmiert, entsteht ein linearer Bereich unterhalb des für den Tauc-Plot genutzten Fensters. Dieser Bereich wird auch als exponentieller Absorptionsausläufer bzw. Urbach-Tail bezeichnet [Stenzel]. Dem Urbach-Tail wird das quantitative Maß einer temperaturabhängigen intrinsischen Unordnung zugerechnet. Zu den Ursachen des Urbach-Tails zählen exponentiell abfallende Zustandsdichteverläufe nahe der Bandkante [Stenzel]. Die Urbach-Energie kann auch zur Bestimmung des Grades an Verunreinigungen und/oder Defekten im Halbleitermaterial genutzt werden [Mahmoud]. Zur Darstellung der Urbach-Energie  $\Delta E$  über die Funktion des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  wird die folgende Formel [Mahmoud] angewendet:

Formel 71

$$\alpha(h\nu) = Y \cdot e^{\frac{h\nu}{\Delta E}}$$

Der Term  $Y$  ist eine Konstante,  $\Delta E$  ist die Urbach-Energie und  $h\nu$  die Photonenenergie.

Die Urbach-Energie  $\Delta E$  kann somit aus dem reziproken Wert der Steigung der linearen Funktion der Datenpunkte des Bereichs des exponentiellen Absorptionsausläufers mittels  $\ln(\alpha)$  über  $h\nu$  berechnet werden (siehe folgende Abbildung 52a).

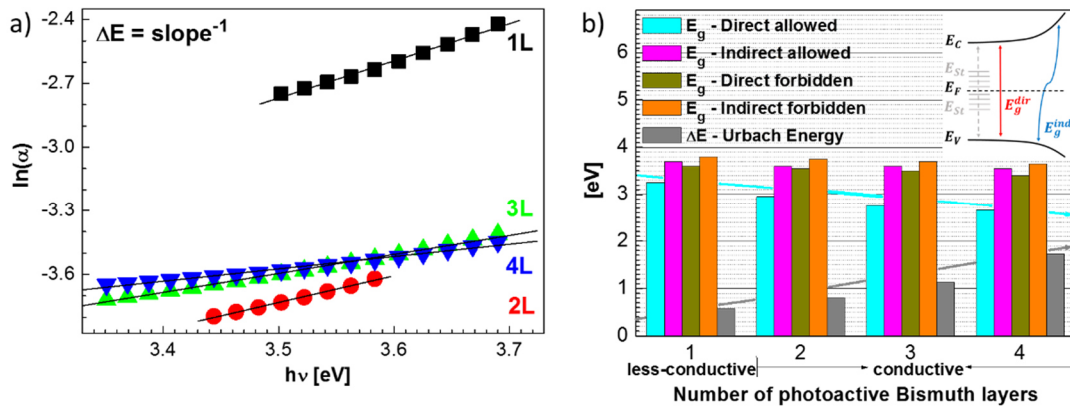


Abbildung 52: a) Grafik zur Ermittlung der Urbach-Energie  $\Delta E$ . b) Übersicht der Ergebnisse der möglichen Übergänge der 2D-VHML Bismutfilme für  $N = 1 - 4$  Schichten. Eingezeichnete Pfeile zeigen den abfallenden Trend der erlaubten direkten Bandabstände (cyan) sowie den steigenden Trend zunehmender Urbach-Energie (grau) mit steigender Schichtzahl  $N$ . Im Inset ist ein stark vereinfachtes Schema des erlaubten direkten und indirekten Übergangs eingezeichnet.

In der Abbildung 52a ist der Urbach-Plot für die Bismutfilme mit  $N = 1 - 4$  Schichten dargestellt. Der reziproke Wert der Steigung der angefitzten linearen Funktionen ergibt die Urbach-Energie  $\Delta E$ . Die Abbildung 52b zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse der Tauc- und Urbach-Analyse an 2D-VHML aus Bismut für alle Schichtzahlen  $N = 1 - 4$ . Alle Filme sind als photoaktive Materialien bestimmt worden, wobei der Film mit  $N = 1$  als schwach elektrisch leitfähig und die Filme mit  $N = 2 - 4$  Schichten als elektrisch leitfähig ausgewiesen sind. Auffällig ist die Abnahme des direkten erlaubten Bandabstands  $E_g^{\text{Dir}}$  (cyanfarbener Pfeil) sowie die Zunahme der Urbach-Energie  $\Delta E$  (grauer Pfeil) mit zunehmender Schichtzahl  $N$ . Dies sind schlüssige Ergebnisse, berücksichtigt man die Tatsache, dass präparationsbedingt, innerhalb der Filme mit zunehmender Schichtzahl  $N$ , die Defekte nur zunehmen können und die Menge an metallischem Bismut, als Verunreinigung betrachtet, ebenfalls zunimmt. Aus der Literatur ist bekannt, dass strukturelle Störungen in Filmen eine Ausdehnung von lokalisierten Zuständen (Zwischenenergieniveaus) bedingen, woraufhin sich die optische



Bandlücke verringert. Dieser Vorgang ist bekannt unter der Bezeichnung „Amorphous effect“ [Goh]. Es ist daher anzunehmen, dass die Zunahme an metallischem Bismut in den Halbleiterstrukturen als Dotierung wirkt und Zwischenniveaus in die Bandlücke implementiert werden, was folglich zur Verringerung des Bandabstand  $E_g^{dir}$  mit zunehmender Schichtzahl N führt (cyanfarbener Pfeil). Die Urbach-Energie  $\Delta E$  beschreibt nun die Weite der lokalisierten Zustände (Zwischenenergieniveaus) innerhalb der Bandlücke [Mahmoud]. Die Zunahme der Urbach-Energie  $\Delta E$  mit zunehmender Schichtzahl N kann daher mit der Modellvorstellungen erklärt werden, dass die Aufweitung der Zwischenenergieniveaus (Vergrößerung des Abstands zwischen zwei oder mehreren benachbarten Zwischenenergieniveaus) durch Multiplikation von Störungen (Defekte, Leerstellen, Substituenten) durch den Abscheidungsprozess des Filmmaterials auf Glassubstraten hervorgerufen wird. Die quantitativen Werte von  $E_g^{Dir}$  und von  $\Delta E$  sind somit gegenläufig, wobei die beiden zugrunde liegenden Modellvorstellungen miteinander vereinbar sind.

Die Menge der Störungen  $\Sigma_{Stör}$  innerhalb eines Films mit der Schichtzahl N muss, wie folgt vorliegen:

$$\Sigma_{Stör}(N = 1) < \Sigma_{Stör}(N = 2) < \Sigma_{Stör}(N = 3) < \Sigma_{Stör}(N = 4)$$

In der Abbildung 53b, Inset ist ein vereinfachtes Schema der möglichen Bandstruktur des Filmmaterials eingezeichnet. Hierin ist zu erkennen, wie die Bandlücke durch die Energieniveaus des Valenzbandes  $E_v$  und des Leitungsbandes  $E_c$  aufgespannt wird. Das Fermi-niveau  $E_F$  liegt zentrisch zwischen  $E_v$  und  $E_c$ . Die Zwischenenergieniveaus der Störstellen  $E_{st}$  (graue Linien) liegen in der Bandlücke um das Fermi-niveau verteilt. Die Vorstellung des direkten Übergangs  $E_g^{dir}$  (roter Pfeil) sowie des indirekten Übergangs  $E_g^{ind}$  (blauer Pfeil) ist gegeben. Vergleiche der erhaltenen Werte des direkten Bandabstands  $E_g^{dir}$  mit Literaturwerten in Tabelle 10 zeigen schlüssige Ergebnisse.

*Tabelle 10: Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit Literaturwerten.*

| Ergebnisse dieser Arbeit   | $E_g^{dir}$ [eV] von $\text{Bi}_2\text{O}_3$  |  |                          |                         |   |
|--|---|--|--------------------------|-------------------------|---|
|  | [Gujar1]                                      | [Leontie1]                               | [Zhang3]                 | [Gobrecht]              | [Killedar]                              |
| Bi1L = 3,25 eV<br>Bi2L = 2,95 eV<br>Bi3L = 2,75 eV<br>Bi4L = 2,65 eV | 3,2 (film as-prepared)<br>2,9 (film annealed) | 2,4 – 3,96 (films with d = 70 - 1500 nm) | 2,85 (nano-crystallites) | 2,85 (evaporated films) | 2,6 (spray pyrolysed films, d = 200 nm) |

Thesen zur Erhöhung des direkten Bandabstands aufgrund der Verringerung der Schichtdicke eines Materials zeigt die Referenz [Goh] am Beispiel ultradünner Filme aus Germanium. Dies ist der Auswirkung, des oben beschriebenen Amorphous effects gegenläufig. In Referenz [Goh] wurde eine direkte Bandaufweitung bei Filmdicken von  $d < 50$  nm untersucht. Eine Begründung für dieses Verhalten wird in der Referenz [Goh] durch den „One dimensional Quanten confinement effect“ geliefert. Hier wird ausgeführt, dass die ohnehin eingeschränkte Dimension, bei fortwährender Verkleinerung dafür verantwortlich ist, dass das Energiespektrum der elektronischen Zustände im Material diskrete Werte annimmt. Daraus ergeben sich Bandabstände, die keine kontinuierlichen Energiewerte mehr aufweisen. Damit wird auch der Bandabstand von der Schichtdicke größenabhängig. Die Quantisierungsenergien steigen bei fallender eingeschränkter Dimension (Dicke des Materials). Mathematisch gilt der Zusammenhang [Goh] von Schichtdicke  $d$  und der Quantisierungsenergie  $\delta E_g$  der Bandabstände mit:

Formel 72 
$$\delta E_g \sim \frac{\hbar^2}{2m_{e,p}^* d^2}$$

Beide beschriebenen Auswirkungen, des Amorphous effects sowie des quanten confinement effects, können durch die steigende Urbach-Energie  $\Delta E$  und den sinkenden Bandabstand  $E_g^{Dir}$  bei zunehmender Schichtzahl  $N$  aus Abbildung 52b interpretiert werden.

Der Absorptionskoeffizient des Materials kann, wie bei den bisher vorgestellten Elemente bzw. Legierungen, dem Lambert-Beer'schen Gesetz folgend, aus dem jeweiligen Mittelwert der Absorptionsmessungen der Filme mit  $N = 1 - 4$  Schichten mit bekannten Schichtdicken  $d$  aus der Steigung des linearen Fits gewonnen werden, wie die Abbildung 53a zeigt. Der mittlere Absorptionskoeffizient wird hier auch mit  $\alpha$  bezeichnet (Abbildung 53a), den nun zusätzlich eingeführten frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{(h\nu)}$  zeigt Abbildung 53b.

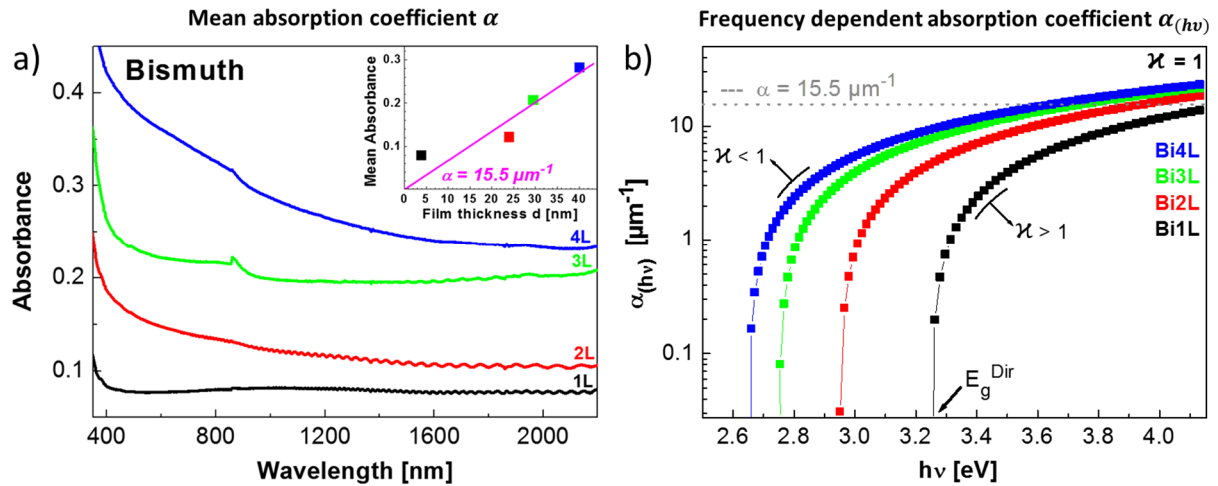


Abbildung 53: a) Mittlerer Absorptionskoeffizient  $\alpha$  und b) frequenzabhängiger Absorptionskoeffizient  $\alpha_{(h\nu)}$  für 2D-VHML aus Bismuth mit  $N = 1 - 4$  Schichten.

Der mittlere Absorptionskoeffizient für die 2D-VHML aus Bismut ist mit  $\alpha = 15,5 \mu\text{m}^{-1}$  berechnet worden. Er ist somit bedeutend geringer als der mittlere Absorptionskoeffizient bei den bisher untersuchten 2D-VHML aus anderen Elementen bzw. metallischen Verbindungen. Der Verlauf der Absorptionskurve in Abbildung 53a trägt auch keine Metallcharakteristika, wie es bei den bisher gezeigten Ergebnissen aus der optischen Spektroskopie der Fall war.

Die Berechnung des frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{(h\nu)}$  fußt auf dem Ansatz, dass das Material über eine nachgewiesene direkte Bandlücke  $E_g^{\text{dir}}$  verfügt und Strahlung mit Wellenlängen in der Größenordnung dieser Bandlücke absorbiert. Eintretende Strahlung niedrigerer Frequenz wird nicht - im Sinne der Anregung von Ladungsträgern - absorbiert. Die eintreffende Strahlung mit größerer Frequenz  $\nu$  (= höherer Energie) kann aber nicht ignoriert werden. Dies legitimiert die Darstellung von Abbildung 53b. Ausgehend von dem Wert der direkten Bandlücke  $E_g^{\text{dir}}$  absorbiert das Material die Strahlung bei größer werdenden Energien entsprechend der Graphen für die 2D-VHML mit  $N = 1 - 4$  in Abbildung 53b. Der anfänglich steile Anstieg der Funktionen, hier bei  $\alpha_{(h\nu)} < 1$  wird auch als Absorptionskante bezeichnet [Wagemann]. Die Funktion des frequenzabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{(h\nu)}$  [Wagemann] ergibt sich aus:

Formel 73 
$$\alpha_{(h\nu)} = \alpha \cdot (h\nu - E_g^{\text{dir}})^\chi$$

Mit:  $\alpha$  = mittlerer Absorptionskoeffizient,  $E_g^{\text{dir}}$  = direkter Bandabstand,  
 $h$  = Planck'sche Wirkungsquantum,  $\chi$  = Exponent

Der Exponent  $\kappa$  dient der Berücksichtigung von Abweichungen, hervorgerufen durch Temperatureinflüsse und elektronischen Übergängen, die nicht exakt an der Bandkante des direkten Übergangs erzeugt werden [Wagemann]. Eine empirische Bestimmung von  $\kappa$  wurde für diese Arbeit nicht vorgenommen. Der Wertebereich von  $\kappa$  liegt allgemein bei 0,5....2 [Wagemann]. In der Abbildung 53b sind die Graphen ausschließlich mit  $\kappa = 1$  eingezeichnet. Die Konsequenzen der Veränderungen von  $\kappa$  sind durch Pfeile angedeutet. Für den Fall  $\kappa < 1$  verschiebt sich die Krümmung eines jeden Graphen zu kleineren Werten von  $h\nu$  und zu größeren Werten von  $\alpha_{(h\nu)}$ . Für den Fall  $\kappa > 1$  ist die Auswirkung auf die Graphen umgekehrt, d.h. es werden bei größeren Werten von  $h\nu$  kleinere Werte von  $\alpha_{(h\nu)}$  abgebildet.

#### 4.4.6 Untersuchungen der Temperatur- und Luftfeuchte - Sensitivität an 2D-VHML aus Bismut

Die Temperaturabhängigkeit des Filmmaterials wurde bei den zeitabhängigen elektrischen Leitfähigkeitsmessungen in vorherigen Kapiteln deutlich. Unter Betrachtung der XRD-Messungen ergibt sich ein einheitliches Bild. Das Filmmaterial, mit identifiziert Anteilen an  $\delta - Bi_2O_3$ , steht für Ionenleiteigenschaften. Ionenleitung lässt sich mittels Temperaturerhöhung katalysieren, womit der folgende Versuchsaufbau zur temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeitsmessung erdacht wurde. Die 2D-VHML aus Bismut mit  $N = 1 - 4$  wurden innerhalb eines Exsikkators mit der in dieser Arbeit standardisierten Konnektierung vorbereitet. Der Exsikkator beinhaltet außerdem einen Temperatursensor mit Aufzeichnungsmöglichkeit und lagert abgedunkelt auf einer digital gesteuerten Laborheizplatte. Die Luftfeuchtigkeit wurde für die Messungen mit  $P_2O_5$  auf unter  $H = 3\%$  r.h. verringert. Die Temperaturen werden im Messintervall von  $20\text{ °C} - 60\text{ °C}$  gesteigert. Die Temperatur  $T$  und der Flächenwiderstand  $R_s$  werden über die Zeit aufgezeichnet. Die Datensätze werden chronologisch korreliert. Mit bekannter Schichtdicke  $d$  aus XRR – Messungen kann der spezifische Widerstand  $\rho$  respektive dessen reziproker Wert, die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , berechnet werden. Die Abbildung 54 zeigt die Darstellung der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  als Funktion  $\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = f(10^3/T)$  [Leontie2].

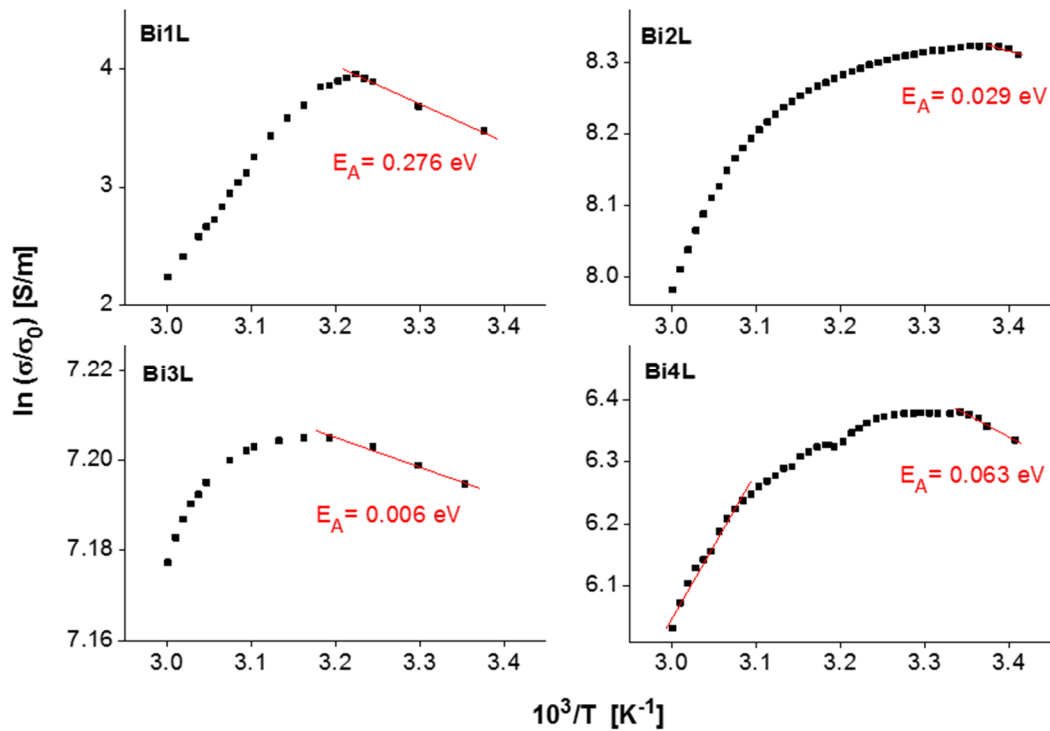


Abbildung 54: Berechnung der Aktivierungsenergie  $E_A$  für  $N = 1 - 4$  Schichten der 2D-VHML aus Bismut.

Unter Verwendung des Formalismus, des in Abbildung 54 gezeigten Ansatzes, kann die Aktivierungsenergie der Ionenleitung durch den linearen Teil der Graphen in Abbildung 54 ermittelt werden. Der, dem linearen Anstieg, vorausgehende Teil der Graphen, ist durch andere Mechanismen beeinflusst und wird hervorgerufen durch den metallischen Anteil innerhalb der heterogenen Struktur der 2D-VHML aus Bismut. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  ergibt sich mit folgender Berechnungsmethode [Leontie2]:

Formel 74 
$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right)}$$

Mit:  $\sigma_0$  = Probenspezifische Konstante

$E_A$  = Aktivierungsenergie

$k_B$  = Boltzmannkonstante [ $8,617333262 \cdot 10^{-5}$  eV/K]

$T$  = Temperatur

Die Darstellung von  $\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = f(10^3/T)$  in Abbildung 54 erlaubt durch anfitzen einer linearen Funktion (rote Linie,  $y = a - bx$ ) im linearen Teil der abgebildeten Graphen, die Ermittlung der Steigung  $-b$ . Mittels Berechnung von  $-b = \frac{-E_A}{k_B}$  wird die Aktivierungsenergie  $E_A$  abgeleitet. Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse von  $E_A$  mit den Literaturwerten zeigt akzeptable

Näherungen. Dünne Schichten aus  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sowie deren verschiedene Kristallphasen sind hinsichtlich der Aktivierungsenergie bereits untersucht worden. Bspw. an 380 – 460 nm dicken  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Schichten, hergestellt mittels thermaler Oxidation an Bismut-Schichten aus der physischen Gasphasenabscheidung (PVD) [Leontie2]. Oder an dünnen Filmen, gezielt an der Phase  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  hergestellt mittels Elektroplattierverfahren aus Vorstufenlösungen [Laurent]. Des Weiteren wurden sprühpyrolysierte Filme aus  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mit einer Dicke von 200 nm in [Killedar] untersucht. Außerdem sind die Phase  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  charakterisiert worden [Monnereau]. Die hier dargestellten Filme der 2D-VHML aus der Präparation mittels iFCaFW haben eine Dicke von  $d = 3,9 \text{ nm}$  (1L)....  $40,1 \text{ nm}$  (4L). Eine Gegenüberstellung der Messergebnisse mit den Literaturwerten gibt Tabelle 11.

Tabelle 11: Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit Literaturwerten.

| $E_A$ [eV] von $\text{Bi}_2\text{O}_3$                       |             |   |  |            |
|--|-------------|---|--|------------|
| Ergebnisse dieser Arbeit                                     | [Leontie2]  | [Laurent]                               | [Monnereau]  | [Killedar] |
| Bi1L = 0,276<br>Bi2L = 0,029<br>Bi3L = 0,006<br>Bi4L = 0,063 | 0,44 – 1,35 | $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ : 0,35 | $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ : 0,64<br>$\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ : 0,3 | 0,65       |

Da sich die elektrische Leitfähigkeit des Materials bereits bei geringen Temperaturdifferenzen verändert, ist es sinnvoll die thermische Leitfähigkeit  $\Lambda$  des Materials zu betrachten. Die Abbildung 55 zeigt die berechnete thermische Leitfähigkeit  $\Lambda$  gegen die Temperatur T.

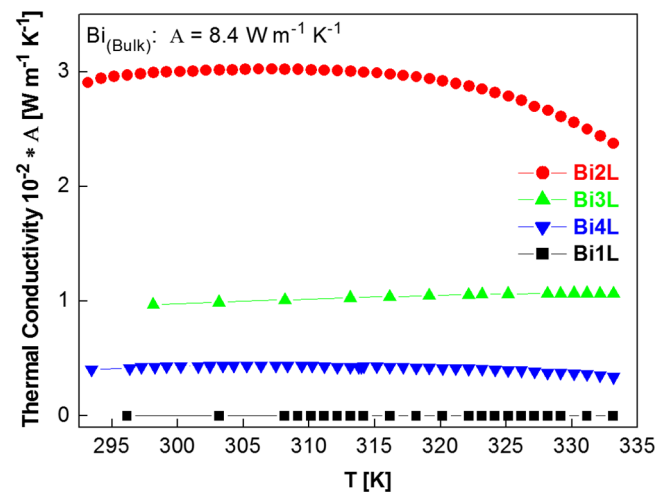


Abbildung 55: Darstellung der Thermischen Leitfähigkeit für  $N = 1 - 4$  der 2D-VHML aus Bismut.

Die thermische Leitfähigkeit  $\Lambda$  wurde aus den Messergebnissen der temperaturabhängigen Leitfähigkeit  $\sigma$  mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz [Powell] ermittelt:

Formel 75 
$$L = \frac{\Lambda}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{q} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$$

Mit:  $L$  = Lorentzzahl = Proportionalitätskonstante, Gültigkeit für alle Metalle

$k_B$  = Boltzmannkonstante

$q$  = Elementarladung

Die Abbildung 55 zeigt  $\Lambda = f(T)$ , wobei  $\Lambda$  mittels Lorentzzahl  $L$  und gemessener temperaturabhängiger elektrischer Leitfähigkeit  $\sigma$  berechnet wird aus:

Formel 76 
$$\Lambda = L \cdot \sigma \cdot T$$

Für Volumenmaterial von Bismut ist  $\Lambda = 8,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [Song], bei Bismutschichten mit einer Dicke von 62 nm ist  $\Lambda = 0,5 - 0,8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [Song]. Die in Abbildung 55 gezeigten Ergebnisse liegen für Schichtdicken  $d = 3,9 \text{ nm (1L)} - 40,1 \text{ nm (4L)}$  bei Werten von  $\Lambda = 2,3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Unter Beachtung, dass metallisches Bismut nur als Komponente innerhalb der heterogenen 2D-VHML vorliegt und dass die Schichtdicken des hier produzierten Materials wesentlich geringer sind, scheint das Ergebnis der sehr geringen thermischen Leitfähigkeit plausibel zu sein. Dies steht natürlich in direktem Zusammenhang mit der geringeren gemessenen elektrischen Leitfähigkeit des Filmmaterials gegenüber Bismut im Volumen.

Vergleicht man nun die Leitfähigkeitseigenschaften einer weiteren, mittels XRD-Messungen nachgewiesenen, Komponente der 2D-VHML aus Bismut mit Literaturwerten, so stellt sich für das Oxid  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  folgendes heraus. Dünne, mittels Elektroplattierverfahren hergestellte Schichten aus  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  verfügen über eine elektrische Leitfähigkeit bei 440 °C von  $39 \text{ Sm}^{-1}$  [Laurent]. Durch Spraypyrolyse hergestellte dünne Schichten polymorphen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$  Mix – Phasen) besitzen bei Raumtemperatur nur noch eine elektrische Leitfähigkeit von  $10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$  [Gujar2]. Die in dieser Arbeit gemessene elektrische Leitfähigkeit liegt bei Raumtemperatur bei beachtlichen  $9,3 \text{ Sm}^{-1}$  (Bi1L),  $2924 \text{ Sm}^{-1}$  (Bi2L),  $1309 \text{ Sm}^{-1}$  (Bi3L) und  $416 \text{ Sm}^{-1}$  (Bi4L). Die Werte sind in der Abbildung 54 bei Raumtemperatur (293 K) abzulesen.

Die aufgenommenen Zeitreihen des Flächenwiderstands  $R_s$  in Kapitel 4.4.3 zeigen nicht nur eine primäre Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke  $E_v$  sondern neben der bereits

besprochenen Temperatur  $T$  auch eine sekundäre Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit  $H$  (r.h.%). Das Ansprechverhalten der Filme auf eine Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit wird in Abbildung 56 illustriert. Untersucht wurde der Flächenwiderstand bei Dunkelheit  $R_{SD}$  im Messbereich  $H = 9 - 66$  % r.h. Die Filme sind konnektiert und befinden sich im Exsikkator mit feuchtigkeitsreduzierter Atmosphäre (mittels  $P_2O_5$ ). Die Luftfeuchtigkeit wird mittels dem am Exsikkator installierten Ultraschallvernebler (gefüllt mit deionisiertem  $H_2O$ ) sukzessive gesteigert und die Veränderung des Flächenwiderstands dabei aufgezeichnet.

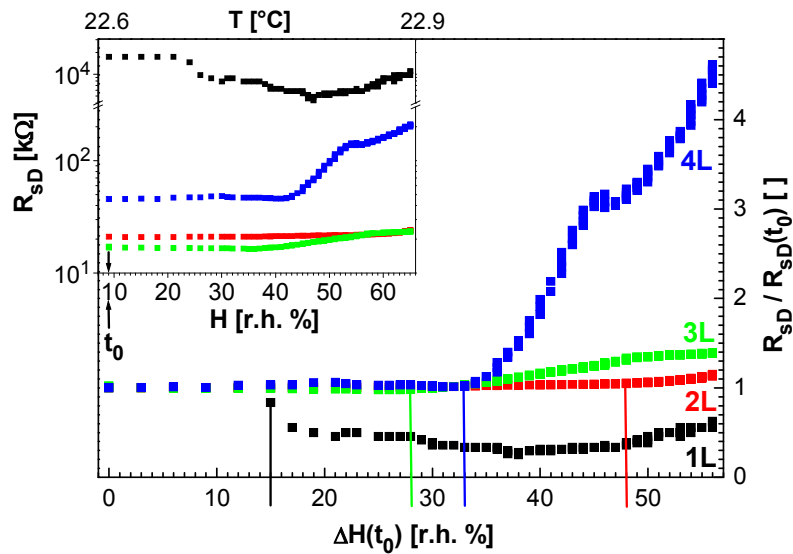


Abbildung 56: Variabilität des Flächenwiderstands bei Dunkelheit  $R_{SD}/R_{SD}(t_0)$  in Abhängigkeit der Änderung der Luftfeuchtigkeit  $\Delta H(t_0)$  bezogen auf die Startwerte bei  $t_0$ . Im Inset, die zugrunde liegende Messung des Flächenwiderstands bei Dunkelheit  $R_{SD}$  [kΩ] über die Luftfeuchtigkeit  $H$  [r.h. %] bei nahezu konstanter Temperatur  $T$  [°C].

Aus der Abbildung 56 gehen die unterschiedlichen Empfindlichkeiten der 2D-VHML mit  $N = 1 - 4$  Schichten hervor. Das Inset in Abbildung 56 zeigt die gemessenen Werte des  $R_{SD}$  über den Messbereich  $H$  (r.h. %). Der Punkt  $t_0$  markiert den Referenzwert für die Normierung von  $R_{SD}$  und  $H$  in Abbildung 56. Damit werden die Datenpunkte  $R_{SD}/R_{SD}(t_0)$  über  $\Delta H(t_0)$  berechnet. Dieses Vorgehen ist äußerst sinnvoll, insofern Materialien untersucht werden, deren Vorgeschichte (Memoryeffekt) Einfluss auf die Messungen haben. Überraschenderweise hat die Zunahme von  $H$  einen positiven Einfluss auf  $R_{SD}$  des Bi1L, hier nimmt  $R_{SD}$  sogar ab. Der Bi1L ist der einzige Film, der nicht über die Fluoritstruktur des Oxids  $\delta - Bi_2O_3$  verfügt (siehe XRD-Messungen), was möglicherweise die Begründung hierfür liefert. Bei den anderen Filmen Bi2L, Bi3L und Bi4L bestätigt sich die Erwartung, dass der  $R_{SD}$  mit zunehmendem  $H$  größer wird. Der



stärkste Einfluss von H zeichnet sich für den Film Bi4L ab. Die unterschiedlichen Empfindlichkeiten können an der Abszisse der Abbildung 56, mittels farbiger Linien für den jeweiligen Film gekennzeichnet, abgelesen werden. Für den Bi1L bedeutet eine Veränderung um 15 % r.h. das Auslösen einer Reaktion durch Abnahme des  $R_{SD}$ . Der Totalwert ergibt sich mit Addition des Wertes im Ausgangszustand (= + 9 % r.h.), d.h. eine Reaktion des Bi1L ist ab  $H = 24$  % r.h. in dessen Umgebung zu erwarten. Die Tabelle 12 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse.

*Tabelle 12: Empfindlichkeit der Filme gegenüber Veränderungen der relativen Luftfeuchtigkeit*

| <b>Film:</b>  | Bi1L    | Bi2L               | Bi3L               | Bi4L              |
|---|---------|--------------------|--------------------|-------------------|
| <b><math>\Delta H(t_0)</math>:</b>                                | 15      | 48                 | 28                 | 33                |
| <b>H [% r.h.]<br/>(Totalwert):</b>                                | 24      | 57                 | 37                 | 40                |
| <b>Reaktion von <math>R_{SD}</math> bei<br/>Steigerung von H:</b> | Abnahme | leichte<br>Zunahme | leichte<br>Zunahme | starke<br>Zunahme |

Die Versuche haben gezeigt, dass die Filme mit Schichtzahlen  $N = 1 - 4$  auf Veränderung der Luftfeuchtigkeit H unterschiedlich intensiv und beim Bi1L sogar in entgegengesetzter Richtung reagieren. Bei den Multischichten  $N = 2 - 4$  ist eine Steigerung von  $R_s$  bei Steigerung von H zu verzeichnen. Die Multischichten verhalten sich also bei gesteuerter Luftfeuchtigkeit genauso, wie es die Zeitreihenmessungen in Abbildung 45 und Abbildung 48 bereits zu erkennen gaben. Die folgenden Ergebnisse werden nun die Beleuchtungsempfindlichkeit im Zusammenhang mit der umgebenden Luftfeuchtigkeit darlegen.

#### 4.4.7 Untersuchungen der Beleuchtungsempfindlichkeit an 2D-VHML aus Bismut

Die wichtigste Einflussgröße bei der Charakterisierung der 2D-VHML aus Bismut, ist die Beleuchtungsstärke  $E_v$ . Die Beleuchtung der Filme weist den stärksten Einfluss auf deren elektrische Eigenschaften auf. Die Zeitreihen des Flächenwiderstands  $R_s$  in Kapitel 4.4.4 verweisen auf starke Korrelationen zur Beleuchtungsstärke  $E_v$  des Tag-Nacht-Rhythmus des jeweiligen Zeitraums. In diesem Kapitel soll nun eine Quantifizierung dieses Effekts vorgenommen werden. Hierfür wird künstliches Licht in Form einer herkömmlichen Glühbirne

(Bulb) mit 60 Watt Leistung (kontinuierlicher Strahler) sowie weiße LEDs (diskontinuierliche Strahler) genutzt. Die Einstellung der Beleuchtungsstärke  $E_v$  wurde über die Justierung des Abstands zwischen Strahler und Filmmaterial realisiert. Der Flächenwiderstand  $R_s$  wurde wieder als Funktion der Zeit aufgenommen. Simultan hierzu die Beleuchtungsstärke  $E_v$ , die Temperatur  $T$  und die Luftfeuchtigkeit  $H$ . Um die genannten Parameter möglichst konstant zu halten, wurden die Filme konnektiert und im dafür angefertigten Exsikkator untersucht. Die Abbildung 57 zeigt die Zusammenfassung der Ergebnisse von Messungen bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeitswerten  $H$  [% r.h.].

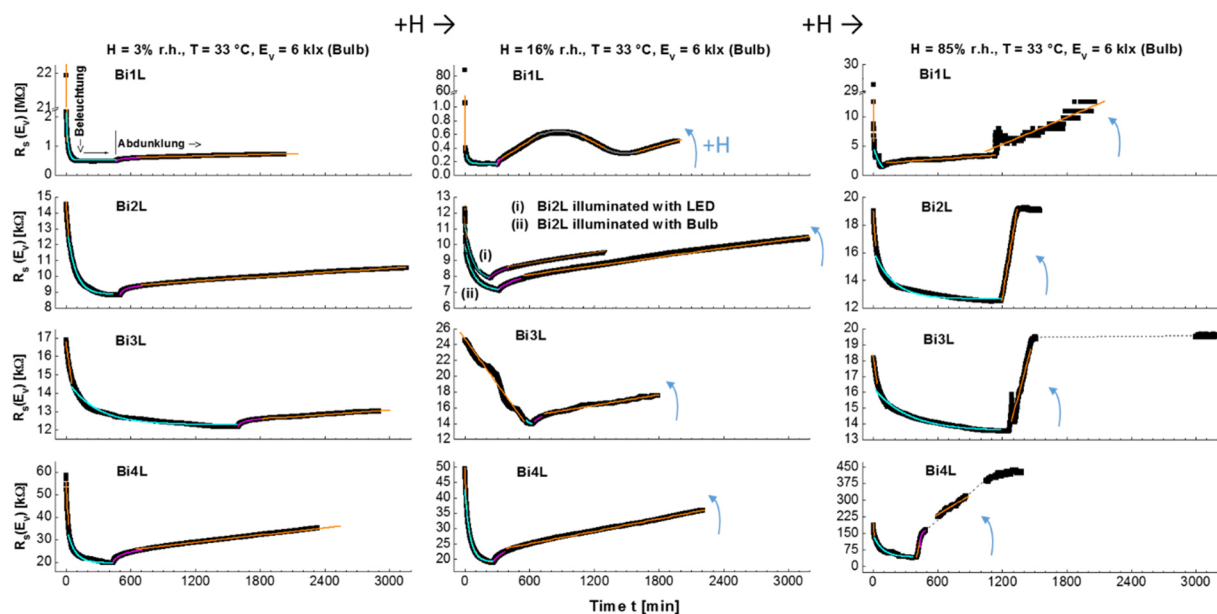


Abbildung 57: Untersuchung der Beleuchtungsempfindlichkeit an  $N = 1 - 4$  der 2D-VHML aus Bismut. Datenpunkte sind schwarz, Fitfunktionen sind farbig.  
Links: Beleuchtung und Abdunklung der Filme bei  $H = 3\%$  r.h.  
Mitte: Beleuchtung und Abdunklung der Filme bei  $H = 16\%$  r.h.  
Rechts: Beleuchtung und Abdunklung der Filme bei  $H = 85\%$  r.h.

Die Ergebnisse in der Abbildung 57 gewähren vielfältige Einblicke in die Natur des beprobten Materials der 2D-VHML aus Bismut. Allen Messungen gemeinsam ist, dass sie sich durch identische Funktionen der verschiedenen Phasen beschreiben lassen. Das Ansprechverhalten der elektrischen Eigenschaften der Filme durch Beleuchtung bzw. Abdunklung folgt somit Regimen. Die angewandten Funktionen sind farblich gekennzeichnet. Der erste Teil des Versuchs ist immer die Beleuchtung. Dieser Teil besteht aus zwei Phasen, in der der Flächenwiderstand  $R_s$  drastisch sinkt. Die erste Phase vom ersten Teil kann immer mittels stark abfallender linearer Funktion (orange) beschrieben werden. Die zweite Phase des ersten Teils

ist immer durch eine Exponentialform gekennzeichnet. Die Exponentialfunktion (cyan) verläuft in eine Sättigung. Das Ende einer jeden cyanfarbenen Exponentialfunktion in Abbildung 57 zeigt immer den Anfang der Abdunklung an. Die Abdunklung der Filme initiiert dann den zweiten Teil der Messung. Dieser Teil besteht mindestens aus zwei Phasen. Zum einen die natürliche Logarithmusfunktion (magenta) und zum anderen nochmals eine lineare Funktion (orange). Zu unterscheiden ist das Reaktionsvermögen des Materials bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeitswerten  $H$ . Die Höhe der Luftfeuchtigkeit  $H$  zeigt den größeren Einfluss während des zweiten Teils der Messung, d.h. während der Abdunklung. In Abbildung 57 links sind die Filme mit den Schichten  $N = 1 - 4$  zu sehen. Die Luftfeuchtigkeit der Messumgebung der Filme wurde im Exsikkator bis auf  $H = 3\%$  r.h. dezimiert.

Die Filme sind in der Lage unter Beleuchtung ihren Flächenwiderstand  $R_s$  um eine Größenordnung, im Fall des hochohmigen Bi1L sogar um zwei bis drei Größenordnungen, zu ändern. Die Abdunklung leitet eine Ladungsträgerrelaxation ein. Dies lässt sich mit einer natürlichen Logarithmusfunktion (magenta) darstellen. Dem folgt wieder eine lineare Funktion (orange). Die damit zu beschreibende Relaxationszeit ist bei allen Filmen derartig lang, dass der Ausgangswert von  $R_s$  innerhalb von zwei Tagen Messzeitraum nicht wieder erreicht werden kann. Bei solch niedrigen Luftfeuchtwerte (3% r.h.) verfügt das Material über Kondensatoreigenschaften. D.h. die durch Beleuchtung generierten Ladungsträger (Elektronen + Defektelektronen) werden in nicht identischen Zeiträumen zur Anregung rekombiniert. Die Anregung der Ladungsträgermenge bis hin zur Sättigung der Exponentialfunktion (cyan) dauert nur wenige Stunden, wobei die Abregung bzw. Rekombination innerhalb von mehreren Tagen nicht abgeschlossen wird. Der  $R_s$  aller Filme ist nach 1,5 – 2 Tagen erst bei  $< 5\%$  des Ausgangszustands von  $R_s$  angelangt.

Nutzt man nun die Ergebnisse der Fitfunktionen, so lassen sich einige interessante Eigenschaften der Bismutfilme ermitteln. Bspw. zeigt die lineare Funktion des Teils der Beleuchtung die Ansprechgeschwindigkeit (Steigung  $b$ ) des Materials an. Aus der Exponentialfunktion des Teils der Beleuchtung kann der Sättigungswert ( $R_{s0}$ ) von  $R_s$  abgelesen werden. Die Abdunklungsphase, charakterisiert durch die natürliche Logarithmusfunktion, gibt die Abklingzeit wieder. Betrachtet man hier den Wert  $-(-b)$ , kann damit die erste Reaktion des Materials auf Abdunklung eingeschätzt werden. Und nutzt man die lineare Funktion des Teils der Abdunklung (Endphase aller Messungen) lässt sich der Zeitpunkt berechnen, bis im Material die Ladungsträger vollständig rekombiniert sind und damit der Ausgangswert von  $R_s$

wieder erreicht wird. Die folgende Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse dieser Vorgehensweise für Messungen bei H = 3% r.h (Abbildung 57 links).

*Tabelle 13: Betrachtung einzelner Werte der Fitfunktionen aus Abbildung 57 links. Farbcodierung der Funktionen analog der in Abbildung 57 links.*

| Teil                          | Funktion  | Wert            | Bi1L                 | Bi2L    | Bi3L    | Bi4L                 |
|-------------------------------|---|-----------------|----------------------|---------|---------|----------------------|
| 0. Widerstand vor Beleuchtung | -   | -               | 21,9 MΩ              | 14,8 kΩ | 17,1 kΩ | 60 kΩ                |
| 1.1 Beleuchtung               | $R_s = a + bt$  | b               | -19·10 <sup>4</sup>  | -95     | -38,8   | -835                 |
| 1.2 Beleuchtung               | $R_s = A1 \cdot e^{\left(\frac{-t}{\tau1}\right)} + R_{s0}$ | R <sub>s0</sub> | 0,52 MΩ              | 8,85 kΩ | 12,3 kΩ | 19,8 kΩ              |
| 2.1 Abdunklung                | $Rs = a - b \cdot \ln(t + c)$                               | b               | 16,2·10 <sup>2</sup> | 159     | 124     | 22,3·10 <sup>2</sup> |
| 2.2 Abdunklung                | $t = \left(\frac{R_s - a}{b}\right)$                        | t               | 165d                 | 8d, 7h  | 8d, 16h | 4d, 15h              |

Eine komplette Parametertabelle zu den Werten der angefiteten Funktionen von Abbildung 57 links, ist im Anhang A7 zu finden. Vergleicht man die einzelnen Werte der Schichtzahlen N = 1 – 4 untereinander, fällt folgendes auf: Die negative Steigung bei spontaner Beleuchtung ist für die Schicht N = 1 am stärksten. Die Monoschicht reagiert somit am intensivsten auf Beleuchtung, verfügt aber dennoch über den höchsten Flächenwiderstand. Den geringsten Flächenwiderstand durch kontinuierliche künstliche Beleuchtung bei Umgebungsbedingung H = 3% r.h. erreicht N = 2. Diese Doppelschicht zeichnet sich durch einen Wert von R<sub>s0</sub> = 8,85 kΩ aus. Darauf folgt der N = 3 und schließlich der N = 4. Die stärkste Reaktion bei spontaner Abdunklung obliegt wieder der Monoschicht N = 1 aber auch dem N = 4 Multischichtsystem. Die schnellste Rekombination der Ladungsträger zeigt N = 4 mit 4d, 15h (4 Tage und 15 Stunden). Bei den Schichten N = 2 und N = 3 ist die Rekombinationszeit etwa gleich groß und liegt im mittleren Bereich bei 8d, 7h bzw. bei 8d, 16h. Eine maximale Akkumulationsfähigkeit (Kondensatoreffekt) zeigt die Monoschicht N = 1 mit dem Zeitraum von 165 Tagen. Beeindruckend sind die Ladungsträger - Akkumulationsfähigkeiten aller Schichten N = 1 – 4. Exorbitant ist aber der Zeitraum des N = 1. Eine Begründung lässt sich hier bei dem Phänomen des Quanten-Confinement vermuten. Die nachgewiesene Schichtdicke des N = 1 mit nur d = 3,9 nm bei einem Halbleitermaterial führt zur Blockade der Ladungsträgerrekombination. Bei ausbleibendem Photostrom durch Abdunklung bestreben die Ladungsträger ein th.dyn. GG. einzunehmen. Bei der Relaxation hin zu den Orten im Material, von denen sie angeregt wurden (Elektronen zurück in das Potential ihrer Atomrümpfe und Defektelektronen wieder

zurück zu ihren Ionisierungsstellen), erfahren diese Streuung an den Grenzflächen der Materialschicht. Die Streuung ist natürlich verstärkt, wenn der Querschnitt des Materials im Bereich der freien Weglänge der Ladungsträger rangiert. Da im Fall der 2D-VHML aus Bismut nicht nur freie Ladungsträger des Leitungsbandes (Elektronen) wie in einem Metall vorhanden sind, sondern bipolar induzierte Elektronen + Defektelektronen in einem Halbleitermaterial, wird der Confinement-Effekt, bedingt durch den minimalen Materialquerschnitt, förmlich angereizt. Beide Ladungsträgerspezies werden nicht nur durch die eingeschränkte Dimension im 2D-Gebilde des Materials gestört, sondern beeinflussen sich auch durch statistisch häufigere, platzmangelbedingte Stöße untereinander.

Betrachten man nun die Abbildung 57 und vergleicht dabei die Ergebnisse für Bi1L – Bi4L von links zur Mitte nach rechts, so lässt sich ein Vergleich der Messungen vornehmen, indem die Luftfeuchtigkeit  $H$  bei den Messungen gesteigert wird. Die bisher besprochenen Messungen in Abbildung 57 links, als Referenz genommen, lässt sich bei Steigerung der Luftfeuchtigkeit  $H$  ein auffälliger Effekt beobachten. Bei Erhöhung von  $H = 3\%$  r.h. auf  $H = 16\%$  r.h. (Abbildung 57, Mitte) ändert sich das Verhalten der Filme im Beleuchtungsteil nur geringfügig, jedoch lässt sich im Abdunklungsteil für alle Filme beobachten, dass der Flächenwiderstand stärker in kürzerem Zeitraum zunimmt, als dies bei der jeweiligen Referenz ( $H = 3\%$  r.h.) der Fall ist. Bei den Messungen bei  $H = 16\%$  r.h. ist die Steigung der linearen Funktion (orange) nach der Abdunklung für alle Filme größer. Dieser Effekt verstärkt sich noch weiter, wenn man die Messungen bei einer Luftfeuchtigkeit von  $H = 85\%$  r.h. wiederholt (Abbildung 57, rechts). Bei solch hohen Luftfeuchtwerten existiert bei Abdunklung keine Phase des natürlichen Logarithmus (magenta) mehr. Die spontane Abdunklung beginnt hier abrupt mit einer linearen Funktion (orange). Der ursprüngliche  $R_s$  – Wert (Ausgangswert vor Beginn der Messung) wird jetzt in sehr kurzen Zeiträumen erreicht. Teilweise ist  $R_s$  am Ende der Messung noch höher als vor der Messung, wie die Schichten  $N = 3$  und  $N = 4$  in Abbildung 57, rechts zeigen. Aus diesen Grafiken geht aber auch hervor, dass der Flächenwiderstand  $R_s$  nicht unbegrenzt steigen kann, sondern einen Sättigungswert erreicht. Bei dieser Art von Messung ist der erreichbare Sättigungswert für die Filme Bi2L:  $R_s = 19,4 \text{ k}\Omega$ , für Bi3L:  $R_s = 19,8 \text{ k}\Omega$  und für Bi4L:  $R_s = 430 \text{ k}\Omega$ . Die Ursache, dass die erhöhte Luftfeuchtigkeit bei allen Filmen, innerhalb der Dunkelphase, zur Beschleunigung der Relaxation der Ladungsträger und damit zur drastischen Erhöhung des Flächenwiderstands führt, liegt höchstwahrscheinlich in einem Vorgang des Quenchen. Bei diesem Vorgang dient das Dargebot an  $O_2$ -Ionen, durch erhöhte

Konzentration an  $\text{H}_2\text{O}$  in der umgebenden Atmosphäre, als Auffangzentrum für freie Elektronen. Die Ladungsträgerkonzentration schwindet daher effektiver, als es die gewöhnlichen Relaxationsprozesse der th.dyn. GG – Bestrebungen des Materials ermöglichen können. Der Flächenwiderstand  $R_s$  der Filme steigt somit bei hoher Luftfeuchtigkeit  $H$  viel schneller. Die Abbildung 57, Mitte, zeigt außerdem das Reaktionsvermögen des Bi2L nicht nur bei Beleuchtung mittels Glühbirne (kontinuierlicher Strahler) in Graph (i), sondern auch das Reaktionsvermögen bei Beleuchtung durch diskontinuierliche Strahler (weiße LEDs) in dem Graph (ii). Die Regime verlaufen analog der Beleuchtung mit einer Glühbirne, jedoch wird ein geringfügig höherer Flächenwiderstand erst in einem größeren Zeitfenster durch LEDs erreicht. Die Erkenntnis ist hierbei, dass auch Strahlung ausschließlich im Vis-Bereich (Spektrum weißer LEDs:  $\lambda < 750 \text{ nm}$ ) ohne Begleitung von Infrarotstrahlung (thermischer Bereich) ausreicht, um die Ladungsträgergeneration anzuregen. Dies verweist nochmals auf die Existenz eines direkten, d.h. optischen Übergangs mit  $E_g^{\text{Dir}}$ , in diesem Halbleitermaterial.

#### 4.4.8 Darstellung der Anwendung von 2D-VHML aus Bismut als Fotowiderstand

Das Filmmaterial der 2D-VHML aus Bismut wurde auf charakteristische Größen konventioneller Fotowiderstände (Light-Depending-Resistors = LDRs) getestet. Es wurden hierzu die üblichen mathematischen Zusammenhänge genutzt, um das Reaktionsvermögen und die Effizienz des Filmmaterials beschreiben zu können. Um eine Beschreibung des Materials mit dem folgenden Modell umzusetzen, wird nur die ohnehin dominierende Abhängigkeit des Flächenwiderstands von der Beleuchtungsstärke  $E_v$  in Ansatz gebracht. Die rezessive Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchtigkeit wird hierbei weitestgehend ignoriert. Dem hier beschriebenen Ansatz liegt folgende Proportionalität [Stiny] zu Grunde:

*Formel 77* 
$$R_s \sim E_v^{-\varphi} \text{ mit } \varphi = \frac{\ln(R_D) - \ln(R_H)}{\ln(E_H) - \ln(E_D)}$$

mit:  $\varphi$  = Materialkonstante (unabhängig von der Polarität)

$E_v$  = Beleuchtungsstärke (Zeitreihe)

$R_D$  = Dunkelwiderstand [ $\Omega$ ] bei Dunkelheit  $E_D$  [lx] ( $R_D$  und  $E_D$  = fixe Parameter)

$R_H$  = Hellwiderstand [ $\Omega$ ] bei Beleuchtung  $E_H$  [lx] (Zeitreihe)

Die, der Messung vorausgesetzte, Unabhängigkeit der Polarität wurde zuvor an den Filmen getestet. Mit der in Formel 77 gegebenen Proportionalität von  $R_s$  zu  $E_v$  kann die folgende Funktionsgleichung eines Potenzgesetzes [Stiny] aufgestellt werden:

$$\text{Formel 78} \quad R_s(E_v) = R_D \cdot \left(\frac{E_v}{E_D}\right)^{-\varphi} = R_D \cdot \left(\frac{E_v}{E_D}\right)^{-\left(\frac{\ln(R_D) - \ln(R_H)}{\ln(E_H) - \ln(E_D)}\right)}$$

Aus der Potenzfunktion in Formel 78 ergibt sich die Berechnung des Flächenwiderstands  $R_s$  als abhängige Größe von der Beleuchtungsstärke  $E_v$ . In diesem Kontext sind die Aufnahmen der Zeitreihen des Flächenwiderstands nun als Aufnahmen des sogenannten Hellwiderstands  $R_H$  zu verstehen. Der Hellwiderstand  $R_H$  (rote Kurve) und die Beleuchtungsstärke  $E_v$  (blaue Kurve) sind miteinander auf die gemeinsame Zeitachse interpoliert dargestellt, siehe Abbildung 58a und Abbildung 58c.

Der in Formel 79 aufgezeigte Zusammenhang lässt sich in einer linearisierten Form wiedergeben. Zweckmäßig kann sich auf die beleuchtungsstärkeabhängige Veränderung des Flächenwiderstands  $\Delta R_s$  bezogen werden, womit sich die folgende Gleichung für  $\Delta R_s(E_v)$  ergibt:

$$\text{Formel 79} \quad \Delta R_s(E_v) = -\left(\frac{\ln R_D - \ln R_H}{\ln E_v - \ln E_D}\right) \cdot E_v + \left(\frac{\ln R_D + \ln R_D - \ln R_H}{\ln E_v - (\ln E_D \cdot \ln E_D)}\right)$$

Die Berechnung von  $\Delta R_s(E_v)$  hat den Vorteil, dass nur die Beleuchtungsstärkeabhängige Veränderung des Flächenwiderstands dargestellt wird. Somit ist eine Darstellung unabhängig vom Ausgangszustand des Materials (Memoryeffekt), d.h. unabhängig vom Initialwert des Flächenwiderstands möglich.

In der Formel 79 sind die fixen Größen  $E_D = 0,1$  lx (entspricht Vollmondnacht) und der dazugehörige  $R_D$  als ein beliebiger Wert größer als der höchste Wert von  $R_H$  in der Zeitreihe während des gesamten Messzeitraums. Der höchste Dunkelwiderstand  $R_D$  des  $N = 2$  wurde mit 351 k $\Omega$  gemessen (siehe Anhang A8). Die variablen Größen sind die, Tag-Nacht-Zyklus entsprechende, Beleuchtungsstärke  $E_v$  und der dazugehörige Hellwiderstand  $R_H$ . Die, auf eine gemeinsame Zeitachse interpolierten Zeitreihen sind in Abbildung 58a,c als blaue Kurve für  $E_v$  und als rote Kurve für  $R_H$  dargestellt. Werden diese Datensätze, wie in Abbildung 58b,d, in der Form einer linearen Funktion (siehe Abbildung 58b,d geplottet, kann ein linearer Fit angepasst werden, dessen Steigung (slope) der materialspezifischen Konstante  $\varphi$  entspricht (Abbildung 58b,d). Da hier Zeitreihen über mehrere Tage von  $R_H$  und  $E_v$  untersucht werden steht  $\varphi$  für

einen Mittelwert des jeweils untersuchten Zeitraums. Die Zeitreihen in Abbildung 58a,c wurden bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen aufgezeichnet. Während die Messung der Zeitreihen in Abbildung 58a bei kontrollierter Luftfeuchtigkeit mit  $H = 1 - 2 \% \text{ r.h.}$  gemacht wurden, zeigen die Zeitreihen in Abbildung 58c Messungen während unkontrollierten Umgebungsbedingungen mit  $H = 18 - 50 \% \text{ r.h.}$  als freier Parameter.

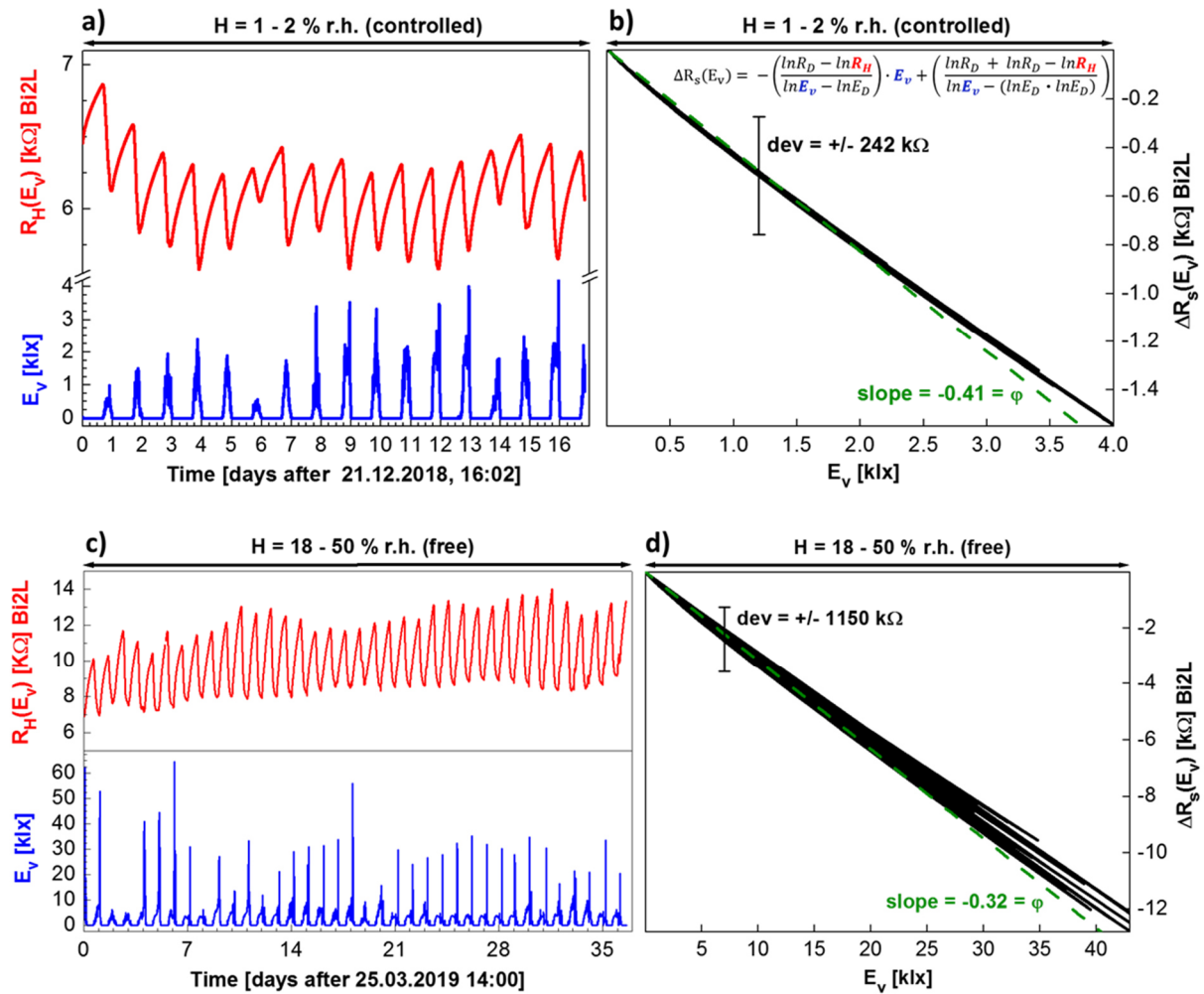


Abbildung 58: Grafischer Beleg der Anwendbarkeit des Formalismus von LDRs auf die Zeitreihen von  $R_H$  (rot) und  $E_v$  (blau) zur Berechnung der materialspezifischen Größe  $\phi$ . Die Zeitreihen von  $R_H$  und  $E_v$  in a) und c) wurden bei unterschiedlichen Luftfeuchtwerten  $H$ , in a) als kontrollierter Parameter und in b) als freier Parameter aufgezeichnet. In den Grafiken b) und d) sind die schwarzen Linien die Ergebnisse der Berechnung von  $R_s(E_v)$ , die hier eingezeichneten gestrichelten grünen Linien sind die linearen Fits zur Ermittlung des Parameters  $\phi$ . Außerdem sind die Standardabweichungen  $\text{dev}$  (als schwarzer Fehlerbalken) der Datensätze markiert.

Die Möglichkeit, die aufgenommenen Zeitreihen der Tag-Nacht-Oszillationen des Flächenwiderstands bzw. Hellwiderstands (Abbildung 58a,c) als lineare Funktion darstellen zu



können (Abbildung 58b,d), bringt neue Informationen mit sich. Das Filmmaterial verhält sich immer identisch und in Entsprechung der Beleuchtungs- bzw. Abdunklungsphase aber Bestrahlungszeitraum und Intensität haben Einfluss auf die Amplitude der Oszillation. Trotz dessen kann der An- und Abregungsmechanismus in einer linearen Funktion zusammengefasst werden, wobei es sogar möglich ist, einen Zeitraum von 17 Tagen (Abbildung 58b) bzw. 37 Tagen (Abbildung 58c) abzubilden. Das liegt nicht zuletzt an dem immer wiederkehrenden und identischen Prozess von An- und Abregung der Ladungsträger durch periodische Beleuchtung bzw. Abdunklung über den abgebildeten Zeitraum von 17 bzw. 37 Tagen. Aus dieser Möglichkeit ergibt sich die Ableitung einer dimensionslosen materialspezifischen Größe  $\varphi$ . Der Zahlenwert des Parameters  $\varphi$  entspricht der Steigung (slope) der gefitteten linearen Funktionen (grün gestrichelte Linien in Abbildung 58b,d). Der Parameter  $\varphi$  gibt nun Aufschluss über die Reaktionsfähigkeit eines LDRs unter Beleuchtungseinfluss.

Der hier für den  $N = 2$  aus Bismut ermittelte Wert liegt bei  $\varphi = |-0,41|$  für kontrollierte Umgebungsbedingungen mit geringem Wert von  $H = 1 - 2 \% \text{ r.h.}$  Bei unkontrollierten Umgebungsbedingungen mit  $H = 18 - 50 \% \text{ r.h.}$  ist der Wert von  $\varphi = |-0,32|$ . Dies sind sehr geringe Werte, verglichen mit den Werten konventioneller LDRs, bei denen  $\varphi = 0,5 \dots 1,2$  [Stiny] ist. Die hier berechneten kleinen Werte von  $\varphi$  sind den vergleichsweise trägen Ansprechzeiten (im Minutenbereich) des Filmmaterials geschuldet (siehe hierzu auch Abbildung 57). Hocheffiziente LDRs arbeiten mit Ansprechzeiten bei  $10^{-3} \mu\text{s}$  für CdSe oder  $10 \mu\text{s}$  für PbSe [Paul1] und mit Abklingzeiten in ähnlicher Größenordnung.

Die materiellen Zusammensetzungen der herkömmlichen LDRs bringen allerdings im Bereich Produktion und Recycling umweltrelevante Defizite mit sich. Der Vorteil des hier vorgestellten Filmmaterials als Werkstoff für LDRs liegt vielmehr in seiner ausgedehnten Abklingzeit (großer Memoryeffekt, siehe auch Abbildung 57) sowie der Unbedenklichkeit hinsichtlich Umwelttoxizität und gesundheitlicher Faktoren. Anwendungsfelder dieses Materials sind vorzugsweise bei Funktionen vorzuschlagen, die keine sehr schnellen Reaktionszeiten benötigen. Vorstellbar wäre damit eine Anwendung bei Lichtsensoren zur automatischen Raumabdunklung durch elektrische Außenjalousien oder bei intelligenter Raumausleuchtung, in der künstliches Licht, gedimmt am Tag und verstärkend in der Nacht, mit einbezogen werden kann. Eine Isolation vor Luftfeuchtigkeit bspw. unter vakuumierten Glas ist hierfür Voraussetzung, da die Luftfeuchtigkeit die sensorische Messung beeinflusst.

Auffällig ist außerdem die bereits mehrfach vorgetragene Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit in der Umgebung des Materials. Die Luftfeuchtigkeit  $H$  hat Einfluss auf den Parameter  $\varphi$ . Wie im Vergleich der berechneten Funktionen in Abbildung 58b,d deutlich wird, führt eine Erhöhung der Beleuchtungsstärke  $E_v$  um Faktor 11 (von  $E_v \approx 4$  klx in Abbildung 58b zu  $E_v \approx 45$  klx in (Abbildung 58d) zu einer etwa gleich großen Verringerung des Flächenwiderstands  $R_s$  um ca. Faktor 9 ( $R_s \approx -1.5$  k $\Omega$  zu  $R_s \approx -13$  k $\Omega$ ). Die Differenz der Werte von  $\varphi$  liegt allerdings bei  $\Delta\varphi = -0,32 - (-0,41) = 0,09$ . Die Begründung für diese Differenz liegt im Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf das Material. Wie die Abbildung 57 bereits zeigte beschleunigt hohe Luftfeuchtigkeit die Ladungsträgerrelaxation. Dieser Effekt zeigt sich auch in diesen Messungen, indem die höhere Luftfeuchtigkeit in Abbildung 58c,d das Verhalten des Materials dahingehend beeinflusst, dass die Ansprache auf Beleuchtung leicht gedämpft wird. Die erhöhte Konzentration an Wassermolekülen in der Umgebung des Materials (Abbildung 58a,b = 1-2 % r.h. und Abbildung 58c,d = 18-50 % r.h.) führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts von Anregung und Relaxation der Ladungsträger in den jeweiligen Zeiträumen, dessen Konsequenz ist eine trägere Reaktionsfähigkeit bezüglich der Beleuchtung. Gegenüber den Messungen in Abbildung 58a,b ( $H = 1-2$  % r.h.) ist die Luftfeuchtigkeit  $H$  in Abbildung 58c,d um ca. 16 – 48 % r.h. größer, was schließlich zu einer Minderung der Reaktionsfähigkeit um  $\Delta\varphi = 0,09$ , d.h. von  $\varphi = |-0,41|$  auf  $\varphi = |-0,32|$  führt.

#### 4.4.9 Schlussfolgerung

Wie die Versuche der Kapitel 4.4.4 bis 4.4.8 gezeigt haben, ist es möglich, mit der Methode iFCaFW photoaktive Schichten, in Form von 2D-VHML, aus dem Ausgangsmaterial Bismut (99,99%) herzustellen. Die Photoaktivität ist auch innerhalb der für diese Arbeit produzierten Filme ein Novum. Die Schichten liegen, mittels röntgenografischen Methoden in Kapitel 4.4.3 nachgewiesen, als kristalline 2D-VHML vor. Es gelang der analytische Nachweis eines starken ionenleitfähigen Polymorph der Bismutoxidfamilie. Auch bei Raumtemperatur scheint innerhalb der ultradünnen 2D-VHML das ionenleitfähige Polymorph  $\delta - Bi_2O_3$  als stabile Phase vorzuliegen. Diese Phase ist in der Literatur als effizienter  $O_2$  – Ionenleiter, allerdings bei hohen Temperaturen oberhalb der  $T_c \gg 700$  °C, ausgewiesen. Unterhalb von  $T_c$  transformiert das Material üblicherweise in den Polymorph  $\alpha - Bi_2O_3$ . Dieser Vorgang scheint bei den hier untersuchten 2D Schichten unterbunden zu sein.

Die untersuchten 2D-VHML aus Bismut können durch elektromagnetische Strahlung, ob natürlicher oder künstlicher Quellen entsprungen, zur Generation von Ladungsträgern und somit zur drastischen Verringerung ihres elektrischen Widerstands angeregt werden. Verschiedene Versuche zeigten das Ansprechverhalten auf solare, d.h. kontinuierliche, apolare Strahlungsimmissionen sowie das Ansprechverhalten bzgl. künstlicher Strahlung. Bei der künstlichen Bestrahlung wurde teilweise zwischen kontinuierlicher, apolarer Quelle (Glühbirne) und diskontinuierlicher, apolarer Quelle (weiße LEDs) unterschieden. Letztere zeichnet außerdem eine Strahlungsabgabe ohne kontinuierlichen thermischen Spektralbereich aus. Die Phasen der An- bzw. Abregung durch Bestrahlung mittels künstlicher Strahlungsquellen sind für alle Filme aus Bismut identisch. Das Ansprech- bzw. Abklingverhalten der Ladungsträger im Material folgt also Regimen. Mit Hilfe der Erkenntnisse aus den Beleuchtungsmessungen in Kapitel 4.4.7 kann eindeutig behauptet werden, dass das Verhalten des Materials innerhalb einer Zeitreihenmessung in Kapitel 4.4.4 im Tag-Nacht-Zyklus (bspw. in Abbildung 48) durch periodische Abfolge einer Exponentialfunktion (Linie cyanfarben, Abbildung 57) und einer natürlichen Logarithmusfunktion (Linie magentafarben, Abbildung 57) beschreibbar ist. Durch den Tag-Nacht-Zyklus ist eine permanente Beleuchtung (Anregung) bzw. permanente Abdunklung (Abregung) nicht gegeben. Daher können keine Sättigungswerte des Flächenwiderstands  $R_s$  in den Zeitreihenmessungen erreicht werden.

Ein gleichmäßiger Anstieg des Flächenwiderstands über längere Zeiträume begründet sich mit der verhältnismäßigen Zunahme der Luftfeuchtigkeit  $H$  im selbigen Zeitraum und dem darauf beruhenden verstärkten Einfluss auf das Material während der Dunkelphase (bspw. in Abbildung 48). Weniger Luftfeuchtigkeit bedeutet effizienteren Memoryeffekt des Materials. Größere Luftfeuchtigkeit führt zu schnellerer Relaxation der Ladungsträger während der Dunkelphase und damit zu verstärkter Zunahme des elektrischen Widerstands. Neben der primären Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Bestrahlungsstärke  $E_v$  existiert also eine untergeordnete Abhängigkeit des Materials von der umgebenden Temperatur  $T$  und der Luftfeuchtigkeit  $H$  (% r.h.).

Das synchrone Verhalten von eintreffender solarer Bestrahlungsstärke  $E_v$  sowie der Veränderung des Flächenwiderstands  $R_s$ , respektive des spezifischen elektrischen Widerstands  $\rho$ , wurde durch Aufnahme von Zeitreihen und deren Analyse mittels FFT bewiesen (Abbildung 48). Die dominante Frequenz ( $\nu^{-1} = 23\text{h}, 45\text{min}$ ) innerhalb der Zeitreihe von  $R_s$  bzw.  $\rho$  entspricht der, die ebenfalls bei den Messungen der Beleuchtungsstärke  $E_v$

berechnet wurde. Mit entsprechenden Versuchsaufbauten konnten Veränderungen des Flächenwiderstands bzw. der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  als Funktion des jeweiligen Parameters T oder H aufgezeichnet werden. Aus deren Auswertungen gingen Größen wie die Aktivierungsenergie hervor. Mittels Verfahren optischer Spektroskopie konnten Absorptionskoeffizienten sowie halbleiterphysikalische Größen, d.h. direkte und indirekte Bandabstände sowie Urbachenergien des Filmmaterials abgeleitet werden.

Interessanterweise bietet das Filmmaterial ein hohes Maß an Langzeitstabilität hinsichtlich elektrischer und optischer Eigenschaften. Die Zeitreihen über die Tag-Nacht-Zyklen des Flächenwiderstands  $R_s$  wurden Etappenweise in einem Zeitraum von über 2 Jahren aufgezeichnet, wobei die Photoaktivität, sowie die mittlere elektrische Leitfähigkeit, unverändert blieben. Abschließend wurde das Filmmaterial anhand des 2D-VHML mit  $N = 2$  in seiner Funktionalität als LDR vorgestellt.

Die mit dieser Arbeit hervorgebrachten Erkenntnisse über das Filmmaterial der 2D-VHML aus Bismut eröffnen damit vielfältige opto-elektronische (bspw. Light-Depending-Resistor) bzw. umweltsensorische Anwendungsfelder (bspw. Beleuchtungs- Temperatur- und Luftfeuchtesensorik).

## 5 Zusammenfassung und Reflexion der Resultate

In diesem Kapitel werden alle in dieser Arbeit vorgestellten Materialien der 2D-VHML miteinander verglichen, indem deren Struktur und physikalische Eigenschaften gegenübergestellt werden. Anhand dieser Ergebnisse ist eine Subsumierung der 2D-VHML Filmmaterialien entsprechend ihres potentiellen Einsatzgebiets möglich.

### 5.1 Struktur und optische sowie elektrische Eigenschaften der 2D-VHML

Um die 2D-VHML untereinander vergleichen zu können, wurden bestimmte Schichtzahlen  $N$  zusammengefasst und gegenübergestellt. Die folgende Abbildung 59a zeigt die Reproduzierbarkeit der Schichtsysteme durch die charakteristische Wiederholeinheit der Schichtdicke, hier als  $d_{\text{repeat}}$  bezeichnet. Die Abbildung 59b zeigt die Anwendbarkeit des Ohmschen Gesetzes auf sämtliche Filmmaterialien.

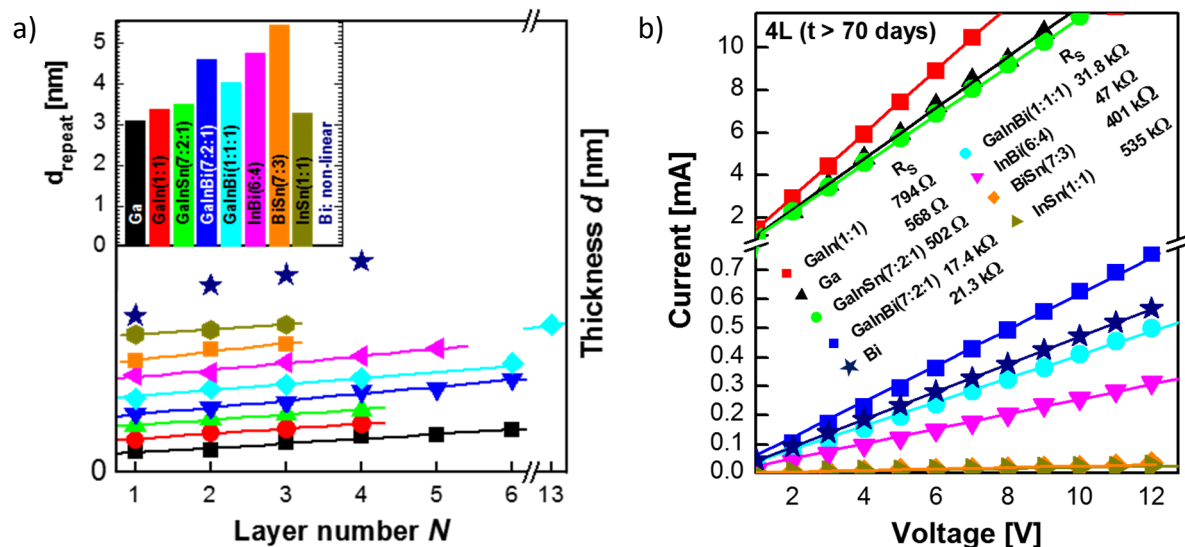


Abbildung 59: a) Gesamtdicken  $d$  jeder Schicht aufgetragen über die Schichtanzahl  $N$  für jedes Filmmaterial. Daraus abgeleitet die Dicke der Wiederholeinheit  $d_{\text{repeat}}$  (im Inset).

b) Anwendung des Ohmschen Gesetzes auf einen  $N = 4$  jedes Filmmaterials nach jeweils 70 Tagen Alterungsprozess. Aufgetragen ist die Stromstärke über die Spannung (1-12 V). Daraus abgeleitet der Flächenwiderstand  $R_s$  unter Berücksichtigung des Geometriefaktors  $b/l$  der Filme.

Die Abbildung 59a lässt erkennen, dass pro Beschichtungsschritt (Zunahme von  $N$ ) die Gesamtschichtdicke  $d$  um einen konstanten Faktor ( $d_{\text{repeat}}$ ) steigt. Der geringste Wert von  $d_{\text{repeat}}$  liegt hier für Gallium bei 3,1 nm. Der höchste Wert liegt bei 5,45 nm für die Legierung BiSn(7:3). Alle Filmmaterialien folgen dieser linearen Gesetzmäßigkeit. Eine Ausnahme bilden

hierbei nur die Filme aus Bismut. Zwischen dem  $N = 1$  und dem  $N = 2$  liegt eine unverhältnismäßige Zunahme der Dicke  $d$  (siehe auch XRR-Messungen). Zwischen den  $N = 2 - 4$  ist aber auch bei Bismutfilmen ein linearer Anstieg zu verzeichnen. Insgesamt ist zu registrieren, dass die Schichtdicke  $d$  innerhalb jeden Filmmaterials pro Beschichtung  $N$  bemerkenswert reproduziert. In der Abbildung 59b zeigt der lineare Zusammenhang der I-U-Kurven die Anwendbarkeit des Ohmschen Gesetzes auf alle Filmmaterialien. Die Flächenwiderstände  $R_s$  wurden unter Berücksichtigung der jeweiligen Geometriefaktoren  $b/l$  berechnet und sind in der Abbildung 59b angegeben. Die Bismutfilme, deren photoaktive Eigenschaften in Langzeitmessungen dokumentiert wurden, wurden hier bei konstanter Luftfeuchtigkeit (1%) und unter Ausschluss von Beleuchtung gemessen. Damit zeigten sie innerhalb der angelegten Spannung  $U = 1 - 12$  V ebenfalls lineares Verhalten und es konnte ein  $R_s$  von  $21,3 \text{ k}\Omega$  ermittelt werden. Die elektrischen Eigenschaften der Filmmaterialien können anhand der Abbildung 59b in zwei Fraktionen geteilt werden. Einerseits die Fraktion hoher elektrischer Leitfähigkeit oberhalb des y-Achsenbruchs (Ga, GaIn(1:1) und GaInSn(7:2:1)), andererseits die Fraktion niedriger elektrischer Leitfähigkeit unterhalb des y-Achsenbruchs (GaInBi(x:y:z), InBi(6:4), BiSn(7:3), InSn(1:1) und Bi). Die Fraktion hoher elektrischer Leitfähigkeit erreicht ansatzweise Werte des jeweiligen Volumenmaterials, die andere Fraktion ist kaum als metallischer Leiter identifizierbar. Isolatoren liegen aber hier ebenfalls nicht vor. Von einem Halbleitermaterial kann nur bei 2D-VHML aus Bismut auszugehen sein. Ein wesentlicher Unterschied der beiden Fraktionen liegt in der notwendigen Substrattemperatur  $T_{\text{subs}}$ . Diese war bei den schlecht elektrisch leitenden Filmen viel höher, was zu einer gesteigerten (Hydr)oxidation des metallischen Anteils bereits während der Präparation führen kann.

Zur Betrachtung der Oxidationskinetik der 2D-VHML waren nur Präparationen einer Monoschicht ( $N = 1$ ) verwendbar, da diese innerhalb eines begrenzten Zeitraums durch(hydr)oxieren. Damit verbunden ist der Verlust der elektrischen Leitfähigkeit bis hin zum Quasi-Isolator aufgrund des kontinuierlich schwindenden metallischen Anteils im 2D-VHML. Die Bezeichnung Quasi-Isolator wird hier verwendet, da die Messungen mindestens so lange durchgeführt wurden, bis der spezifische Widerstand  $\rho$  der Monoschichten den Wert von  $1 \text{ m}\Omega\text{m}$  überschritten hat (Multischichten mit  $N \geq 2$  weisen noch nach mehreren Monaten  $\rho \ll 1 \text{ m}\Omega\text{m}$  auf). Der Wert von  $1 \text{ m}\Omega\text{m}$  liegt über dem Wertebereich für metallische Leiter und am unteren Grenzbereich des spezifischen Widerstands von Halbleitern ( $\rho = 0,1 \text{ m}\Omega\text{m} - 10^7 \Omega\text{m}$ )

[Hunklinger]. Gemäß dem Fall, dass der Initialwert von  $\rho$  einer Monoschicht bereits über 1 m $\Omega$ m lag, wurde der Versuch erst nach 10 Wochen Messzeit oder bei Erreichen des Wertes von 1  $\Omega$ m abgebrochen. Die Bezeichnung Halbleiter trifft aber nachweislich nur auf die Filme aus Bismut zu. Dies begründet die Einführung des Begriffs Quasi-Isolator. Die Filme mussten nach der Anfertigung noch konnektiert und an das Set-Up der Leitfähigkeitsmessung angeschlossen werden, daher konnten die ersten 3 min (Durchschnittswert) des (Hydr)oxidationsprozesses nicht gemessen werden. Die Abbildung 60 fasst die Ergebnisse der spezifischen Widerstände  $\rho$  der Monoschichten ( $N = 1$ ) aller Filmmaterialien (außer Bi: unterliegt keinen Alterungserscheinung) zusammen. Der spezifische Widerstand  $\rho$  folgt einem Wurzel-Zeit-Kriterium, woraus sich ein Zeitfaktor der strukturellen Beständigkeit  $s$  (survivability) interpretieren lässt. Die strukturelle Beständigkeit  $s$  entspricht einer Zeitkonstante des spezifischen Widerstands des jeweiligen Filmmaterials.

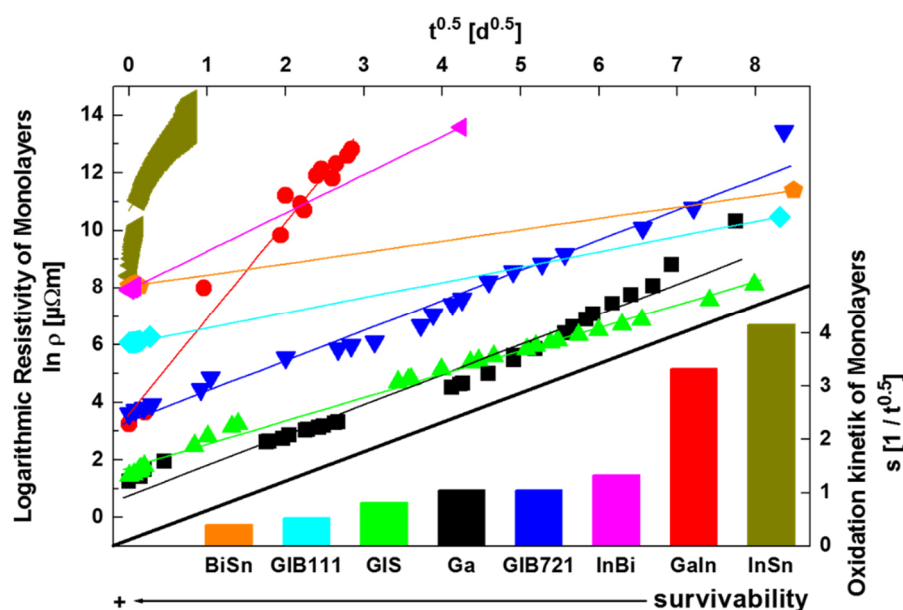


Abbildung 60: Darstellung des zeitlichen Verlaufs von  $\rho$  innerhalb der Wurzel-Zeit-Gesetzmäßigkeit. Daraus abgeleitet die Werte der strukturellen Beständigkeit (Säulen). Farbcodierungen der Fitkurven und der Säulen sind identisch.

Im Rahmen der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen (Lf) wurde auffällig, dass der zeitliche Verlauf des Flächenwiderstands  $R_s$  und der des daraus berechneten spezifischen Widerstands  $\rho$  der Monoschichten ( $N = 1$ ) aller Filmmaterialien, nach identischen Prinzip zunimmt. Mit der Darstellung von  $\rho$  in logarithmischen Werten ergibt sich aus dem zeitlich exponentiellen Verlauf eine logarithmische Kurve (siehe sämtliche Lf-Messungen in vorherigen Kapiteln), die

schließlich bei Angabe der Zeitachse  $t$  als Wurzel der Zeit  $\sqrt{t}$  eine lineare Funktion für  $\rho$  abbildet. Aus dessen Steigung kann ein Zeitfaktor des Alterungsvorgangs der Monoschichten abgeleitet werden. Dieser wird hierbei als strukturelle Beständigkeit  $s$  gedeutet. Dieser Alterungsprozess steht in direktem Zusammenhang mit der (Hydr)oxidation des metallischen Anteils (belegt in Kapitel 4.2.1: XRR – Messungen von Gallium) und dient der Beschreibung der Oxidationskinetik von 2D-VHML Monoschichten. Die Filme sind bei Luftfeuchtwerten von  $H = 40 - 60\%$  r.h. gealtert. Daraus wird die strukturelle Beständigkeit  $s$  (survivability) der verschiedenen Filmmaterialien absehbar. Bezüglich der damit verbundenen Minderung der elektrischen Eigenschaften, lässt sich somit bei technischen Anwendungen, für jeden Zeitpunkt, der jeweilige spezifische elektrische Widerstand kalkulieren. Der Zeitfaktor (Steigung der linearen Funktion) ist grafisch als Säulendiagramm in Abbildung 60 für alle Filmmaterialien angegeben. Die, durch eine Fitprozedur, ermittelte Formel zur Berechnung des zeitabhängigen elektrischen Widerstands  $\rho$  einer Monoschicht ( $N = 1$ ) lautet:

*Formel 80* 
$$\rho = \rho_0 \cdot e^{(s \cdot \sqrt{t})}$$

Mit:  $\rho_0$  = Spezifischer Initialwiderstand (Ordinatenschnittpunkt bei  $\sqrt{t} = 0$ ) [ $\mu\Omega\text{m}$ ]

$s$  = Faktor der strukturellen Beständigkeit (Steigung der lin. Fkt.) [ $1/\sqrt{t}$ ]

$\sqrt{t}$  = Alter des Filmmaterials einer Monoschicht [ $\sqrt{d}$ ]

Die höchste Oxidationskinetik verzeichnet InSn(1:1) bei sehr hohen Initialwerten von  $\rho$ . Bei Leitfähigkeiten der Fraktion Quasi-Isolator zeichnet sich die Legierung BiSn(7:3) als das gegen Hydr(oxidation) resistensteste Filmmaterial unter den Monoschichten aus. Dessen Oxidationskinetik ist am langsamsten. Daneben ist die Monoschicht der Verbindung GaInBi(1:1:1) ebenfalls ein sehr beständiges Filmmaterial. Innerhalb der Fraktion elektrischer Leiter ist die Monoschicht der Verbindung GaInSn(7:2:1) das resistensteste Filmmaterial mit der langsamsten Oxidationskinetik. Für 2D-VHML, gefertigt aus Bismut, kann die in Abbildung 60 vorgestellte Methode zur Ermittlung der strukturellen Beständigkeit  $s$  nicht angewandt werden, da die Filme aus Bismut keinem Alterungsprozess durch (Hydr)oxidation unterworfen sind.

Die optischen und elektrischen Eigenschaften der Multischichten sämtlicher Filmmaterialien lassen sich, wie folgt, vergesellschaftet vergleichen. Hierfür wird der spezifische Widerstand  $\rho$  für jede Schicht  $N$  eines jeden Filmmaterials sowie die mittlere Absorption der jeweiligen Schicht  $N$  gegen die in XRR-Messungen ermittelte Schichtdicke  $d$  aufgetragen. Allerdings



werden hierbei keine Zeitreihen dargestellt, sondern die Grenzwerte der Messreihe des elektrischen Widerstands, d.h. der erste Messwert unmittelbar nach der Präparation (Initialwert) sowie der Messwert am Ende der Messreihe. Die Zeiträume der Messungen sind für jedes Filmmaterial entsprechend angegeben. Aus der Steigung der mittleren Absorption pro Zunahme der Schichtanzahl  $N$  konnte, dem Lambert-Beerschen-Gesetz folgend der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  ermittelt werden. Die Messreihen sind farblich codiert. Die schwarze Messkurve entspricht dem Initialwert des spezifischen Widerstands  $\rho$  unmittelbar nach der Präparation. Die roten Messkurven entsprechen den Messwerten am jeweiligen Ende der Messung, dieser Zeitpunkt ist in den Grafiken für die Messungen der mittleren Absorption sowie des spezifischen Widerstands ausgewiesen. Die einzige Besonderheit bzgl. der Grafiken in der folgenden Abbildung liegt in der Darstellung der Bismutfilme Bi (rechts unten). Aufgrund der Photoaktivität sowie dem ausbleibenden Alterungsprozess bei Bi, wurden für diese Darstellung Mittelwerte von  $\rho$  von einem Zeitraum von 1 Woche, aufgenommen bei 1% r.h. und 22 °C, dargestellt. Das Filmalter betrug bei Bi  $t = 60$  Wochen. Die Abbildung 61 fasst nun alle in dieser Arbeit vorgestellten Filmmaterialien sowie ihre optische und elektrischen Eigenschaften zusammen.

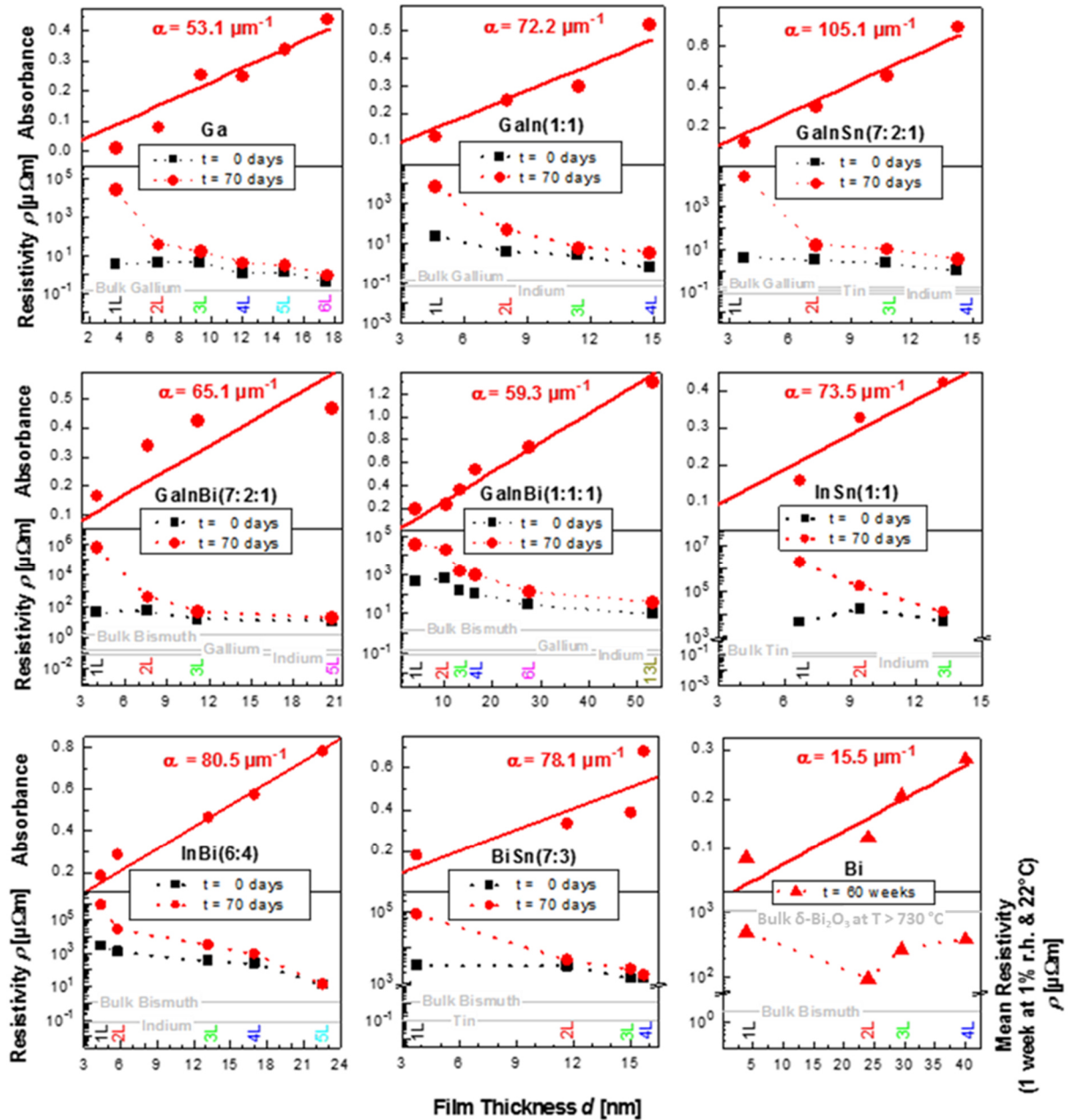


Abbildung 61: Mittlere Absorption und spezifischer Widerstand  $\rho$  aufgetragen über die Schichtdicke  $d$  der Schichtzahl  $N$ , für alle in dieser Arbeit vorgestellten 2D-VHML Filmmaterialien. Graue horizontale Linien markieren Literaturwerte von  $\rho$  des ausgewiesenen Materials im Volumen.

Mit der Abbildung 61 kann ein direkter Vergleich der einzelnen Schichtzahlen  $N$  aller Filmmaterialien im Kontext der Alterungserscheinungen vorgenommen werden. Es sind die erhaltenen Schichtdicken  $d$  für jede Schichtzahl  $N$  sowie die Entwicklung des spezifischen Widerstands innerhalb des angegebenen Messzeitraums ersichtlich. Ein weiterer Vergleich der Filmmaterialien ist durch den berechneten Absorptionskoeffizienten möglich. Die eingezeichneten spezifischen Widerstände des Volumenmaterials der verwendeten Metalle (graue, horizontale Linien) geben Aufschluss über die Abweichung der Ergebnisse der

2D-VHML vom Volumenmaterial. Die elektrischen Eigenschaften sind bei allen Filmen abhängig von der Filmdicke. Materialspezifische Konstanten von  $\rho$  (Literaturwerte als graue horizontale Linien eingezeichnet) des metallischen Volumenmaterials werden nicht erreicht aber mit steigender Schichtzahl  $N$  der Filme erfolgt eine Annäherung an diese Werte. Wie in vorangegangenen Textpassagen erläutert, begründen sich diese Abweichungen durch die starke Einschränkung der vertikalen Dimension im Verhältnis zur großen Filmfläche und der damit verbundenen Erhöhung von Streuprozessen der Ladungsträger im Material. Die Literaturwerte des spezifischen Widerstands sind für alle Metalle der Referenz [HCP] entnommen. Der Literaturwert des spezifischen Widerstands oberhalb der kritischen Temperatur von 730 °C für das Oxid  $\delta - Bi_2O_3$  stammt aus der Referenz [Sammes], wobei die gemessenen spezifischen Widerstände der Multischichten aus Bismut alle unterhalb des Literaturwertes für reines (undotiertes)  $\delta - Bi_2O_3$  liegen.

## 5.2 Vergleich der Struktur und sämtlicher physikalischer Eigenschaften in Bezug zu diversen Anwendungsgebieten der 2D-VHML

Für die gezielte Anwendungen von ultradünnen Schichten sind die in Abbildung 62, zu vergleichszwecken im Balkendiagramm aufgeführten, Parameter essentiell. Die Parameter werden im Folgenden erläutert und die entsprechenden Symbole in Klammern ausgewiesen. Bspw. sollte eine Deckelektrode für die Photovoltaiktechnik einen geringen spezifischen Widerstand ( $\rho_{(t=70 \text{ days})}$ ) bei möglichst geringer optischer Absorption ( $A_{(t=70 \text{ days})}$ ), bezogen auf einen breiten Spektralbereich, besitzen. Dem entgegen kann ein verhältnismäßig dicker Film ( $d$ ), kombiniert mit einem sehr hohen spezifischen Widerstand ( $\rho_{(t=70 \text{ days})}$ ), als spannungsabhängiges Isolatormaterial verwendet werden. Des Weiteren hängt der Erfolg eines Produkts am Markt von, immer mehr in das Qualitätsmanagement Einzug haltenden, Faktoren des Umwelt- und Energiemanagements ab. Bspw. ist der Ertrag von einem Produkt, so auch in der Beschichtungsindustrie, von Prozesskosten, wie dem Energiebedarf ( $T_{subs}$ ), abhängig. Bei diversen Anwendungen ist außerdem die konkrete Einstellung der Schichtdicke ( $d$ ) in einer möglichst weiten Bandbreite notwendig. Hierfür sind Materialien geeignet, die sich durch die Option auszeichnen, möglichst viele Einzelschichten ( $N_{max}$ ) in einem Multischichtsystem aufstapeln zu können. Trifft letzteres auf ein Filmmaterial mit selbstheilenden Eigenschaften zu, ist es sogar möglich, die Luft-Grenzflächenrauigkeit

( $\sigma_{R,3L}$ : hier für eine Dreifachschicht) einzustellen und sogar Werte zu erreichen, die geringer sind, als die Werte des Substrats (hier Kalk-Natron-Glas mit mittleren Luftgrenzflächen-Rauigkeiten von  $\sigma_R = 0,91 \text{ nm}$ ) auf dem sie abgeschieden wurden.

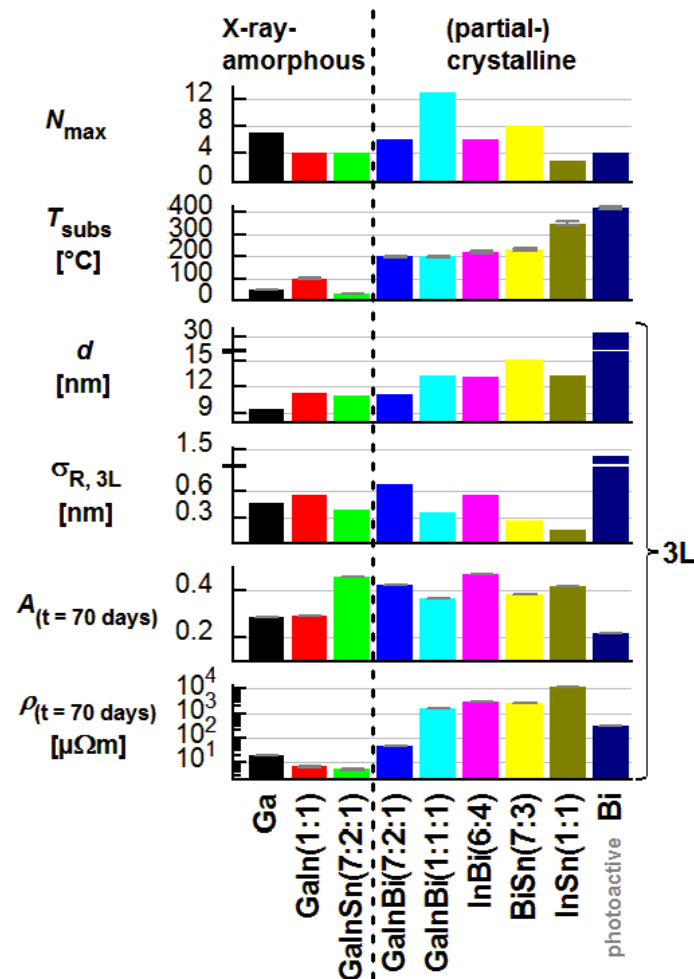


Abbildung 62: Vergleich der Ergebnisse sämtlicher struktureller und physikalischer Untersuchungen eines  $N = 3$  aller Filmmaterialien sowie der Schichtzahlunabhängigen, notwendigen Substrattemperatur  $T_{\text{subs}}$  und der maximalen Anzahl abgeschiedener Schichten  $N_{\max}$  je Filmmaterial. Graue Linien auf den Balken markieren die systematische Abweichung des jeweiligen Messgeräts laut Herstellerangaben.

Die zuvor beschriebenen Parameter werden in Abbildung 62 für jeweils eine Dreifachschicht ( $3L / N = 3$ ) für alle in dieser Arbeit vorgestellten Metalle und Legierungen verglichen. Mit Hilfe des Säulendiagramms werden GalnSn(7:2:1), Galn(1:1) und Ga als die Materialien mit dem niedrigsten spezifischen elektrischen Widerstand nach 70 Tagen Alterung identifiziert. Referenziert man diese Ergebnisse mit Werten konventioneller Materialien von Deckelektroden (Bspw. bei 100 nm dicken ITO-Schichten ist  $\rho = 4 \mu\Omega\text{m}$  [Wang]), so sind die

hier gefertigten Materialien konkurrenzfähige Alternativen. Für eine geringere optische Absorption ist die Legierungen GaIn(1:1) sowie die Metalle Ga und Bi repräsentativ. In Bezug auf die Luft-Grenzflächenrauigkeit sind sowohl InSn(1:1) als auch BiSn(7:3) die Legierungen mit den niedrigsten Werten. Die dünnste Mehrfachsicht mit  $N = 3$  besteht aus Ga und die Dickste aus Bi. Die niedrigste Substrattemperatur erfordert GaInSn(7:2:1), da dessen Schmelztemperatur auch am niedrigsten ist. So ermöglicht GaInSn(7:2:1) die kostengünstigste Herstellung aller Filmmaterialien (bei unabhängiger Betrachtung von schwankenden Rohstoffkosten der Metalle). Das absolut geeignetste Filmmaterial, für die in dieser Arbeit vorgestellte Beschichtungsmethode „iFCaFW“, ist die Legierung GaInBi(1:1:1). Diese ist im Säulendiagramm mit der höchsten Schichtzahl mit  $N = 13$  zu erkennen. Die GaInBi(1:1:1)-Legierung liegt bei allen anderen Parametern im mittleren Bereich unter den hier vorgestellten Filmmaterialien. Eine interessante Beobachtung ist die Aufteilung der Filmmaterialien in drei Typen. Einerseits gibt es den röntgenamorphen Typ (Ga, GaIn(1:1) und GaInSn(7:2:1)) mit geringerem spezifischen Widerstand und geringerer optischer Absorption und andererseits gibt es den kristallinen bzw. partiell kristallinen Typ (GaInBi(7:2:1), GaInBi(1:1:1), InBi(6:4), BiSn(7:3) und InSn(1:1)) mit höherem spezifischen Widerstand und höherer optischer Absorption. Die Filme gefertigt aus Bi bilden den dritten, ebenfalls kristallinen Typ. Die Bi-Filme mit den nachgewiesenen Eigenschaften der Photoaktivität, der Ionenleitung des - in die Schichtstruktur involvierten  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  - sowie der Luftfeuchtesensitivität, nehmen unter den Filmmaterialien einen Ausnahmestatus ein. Hinzu kommt beim Bi die Tatsache, dass alle Effekte reversibel in Erscheinung treten und das Filmmaterial nicht unter Alterungserscheinungen, wie der Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstands, leidet.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde eine Methode zur Herstellung ultradünner Filme aus Metall bzw. metallischen Verbindungen (Legierungen) etabliert. Die Struktur und die physikalischen Eigenschaften der Filme wurden untersucht. Die entwickelte Präparationsmethode beruht auf induzierter Filmkontraktion nach erzwungener Benetzung (iFCaFW).

Die Filme bestehen aus ultradünnen vertikal heterostrukturierten Multischichten (2D-VHML), sie entstehen durch den Beschichtungsvorgang und bestehen aus jeweils einer nm-dicken metallischen Schicht (M) eingebettet zwischen zwei Metall(hydr)oxidschichten ( $\text{MO}_x\text{H}_y$ ) im nm- bis sub-nm Bereich. Dieser vertikal heterostrukturierte Aufbau wurde bei allen untersuchten Filmmaterialien beobachtet.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Schichtsysteme wurden unter atmosphärischem Druck hergestellt. Es konnten Substrate aus Silicium und Muskovit sowie aus Borosilikat- und Kalk-Natron-Glas (Objektträger) beschichtet werden.

Jede, aus flüssigem Metall bzw. flüssiger Legierung hergestellte Schicht verfügt über eine feste (Hydr)oxidschicht an der Luftgrenzfläche. Diese feste (Hydr)oxidschicht fungiert als Substrat für die nächste darüber aufgebraachte Schicht aus flüssigem Metall bzw. flüssiger Legierung. Somit entstehen vertikal heterostrukturierte Multischichten durch identische Wiederholung des Beschichtungsvorgangs.

Dies ist eine innovative und vergleichsweise umweltfreundliche Methode, um transparente, elektrisch leitfähige und lateral homogene nm-dünne ein- oder mehrschichtige Metallfilme herzustellen.

Verwendet wurden Metalle mit sehr niedriger Schmelztemperatur (kleiner als 300 °C), wie Bismut, Gallium, Indium, Zinn und ihre Legierungen. Die Adhäsion mit der die (Hydr)oxidhaut dieser Metalle und Legierungen auf verschiedenen Substraten haftet ermöglicht die Beschichtungsmethode. Die hohe Oberflächenspannung der geschmolzenen Metalle macht die Filme selbstheilend und führt bei einigen Filmmaterialien zu einer abnehmenden Luft-Grenzflächenrauigkeit nach mehreren Schichten innerhalb einer Multischichtpräparation, wie mit Röntgenreflexionsmessungen nachgewiesen wurde.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass nur begrenzt viele Beschichtungsschritte erfolgreich durchgeführt werden können. Der Beschichtungsvorgang der entwickelten Methode ist

hinsichtlich der zu erreichenden Schichtanzahl  $N$  selbstlimitierend, weil sich die aufbauende Belegungsdichte mit kleinen ( $\text{nm} - \mu\text{m}$ ) Metalltropfen pro Beschichtungsschritt als Fehlerquelle für die jeweils nächste Beschichtung auswirkt. Die Beschichtung kann so oft durchgeführt werden, bis sich auf der Oberfläche der ultradünnen vertikal heterostrukturierten Multischicht ein makroskopischer flüssiger Metallfilm aus sich verbundenen Metalltropfen abscheidet.

Die in dieser Arbeit erreichbare Anzahl vertikal heterostrukturierter Multischichten variiert in Abhängigkeit des verwendeten Metalls bzw. metallischer Verbindung. Die maximal erreichte Schichtzahl liegt bei 13 Schichten ( $\text{GaInBi}(1:1:1)$ ,  $N = 13$  mit Dicke  $d = 54 \text{ nm}$ ) ohne größere Metalltropfen auf der Oberfläche. Es konnten mehrere Filme mit Flächen bis zu  $30 \text{ cm}^2$  (Gallium) auf Glassubstrat hergestellt werden.

Andere niedrigschmelzende Reinelemente bzw. Legierungen neben bzw. ohne anteiliges Bismut oder Gallium eignen sich nur bedingt für die hier vorgestellte Beschichtungsmethode. Dies lässt den Rückschluss zu, dass geeignete Elemente außer der niedrigen Schmelztemperatur über eine Dichteanomalie sowie der Ausbildungsfähigkeit einer passivierenden Hydroxid- bzw. Oxidschicht an der Luftgrenzfläche verfügen müssen.

Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten und verwendeten Untersuchungsmethoden lieferten Erkenntnisse über den inneren Aufbau sowie über die physikalischen Eigenschaften der Multischichtstrukturen.

Mittels Röntgenreflexion konnte gezeigt werden, dass die Filmdicke  $d$  mit der aufgetragenen Schichtzahl  $N$  linear steigt. Die einzelnen Schichtdicken von Metall und Metall(hydr)oxid innerhalb eines Films sind identisch und reproduzierbar. Multischichten erzeugen ab einer bestimmten Schichtzahl  $N$  (mindestens 3, abhängig vom Filmmaterial) in den Röntgenreflexionskurven Bragg-Peaks (Überstrukturpeaks). Aus den Überstrukturpeaks konnten Wiederholeinheiten mit der Zusammensetzung Metall(hydr)oxid/Metall/Metall(hydr)oxid bestimmt werden. Die materialspezifische Dicke der Wiederholeinheiten liegt bei  $d_{\text{rep}} = 3 \dots 6 \text{ nm}$ . Die Multiplikation der Wiederholeinheit mit der Anzahl der Beschichtungen, plus die Dicke einer terminierenden sehr dünnen Deckschicht an der Luftgrenzfläche, ergibt die Filmdicke  $d$ . Von dieser Interpretation ausgenommen sind die, aus Bismut hergestellten Filme. Die Gründe hierfür wurden diskutiert.

Mittels Röntgendiffraktionsmessungen konnten die Filmmaterialien in röntgenamorph und (partiell)kristallin unterteilt werden. Innerhalb des (partiell)kristallinen Anteils waren intermetallische Verbindungen ausmachbar. Innerhalb des röntgenamorphen Anteils existieren einige Filme als unterkühlte Schmelze. Andere lassen darauf schließen metallische Gläser zu sein. Es konnten mit Röntgendiffraktion keine Beugungspeaks der, in Röntgenreflexionsmessungen gefundenen, Hydroxidschichten nachgewiesen werden. Die Gründe hierfür wurden diskutiert.

Um die Transparenz der teilweise metallischen Filme zu untersuchen wurden UV/Vis/NIR – Messungen getätigt. Es steigt die gemittelte optische Absorption (Spektrum: 330 – 2200 nm) linear mit der Schichtzahl  $N$ . Daraus konnte der Absorptionskoeffizient für alle Filmmaterialien abgeleitet werden. Die gemittelte optische Absorption wird auf die Metallschichten in der vertikalen Heterostruktur zurückgeführt. Die optischen Absorptionskoeffizienten (ausgenommen Filme aus Bismut) ähneln sich und liegen im Bereich von  $53,1 \mu\text{m}^{-1}$  (Ga) bis  $105,1 \mu\text{m}^{-1}$  (GaInSn(7:2:1)).

Die elektrischen Eigenschaften der Filme wurden untersucht. Der Flächenwiderstand sinkt mit steigender Schichtzahl  $N$ . Der spezifische Widerstand einer Multischicht sinkt mit steigender Schichtzahl  $N$  und nähert sich dem Wert des Volumenmaterials von (In)  $0,08 \mu\Omega\text{m}$  bis (Bi)  $1,3 \mu\Omega\text{m}$ . Bei Filmen aus binären oder ternären metallischen Verbindungen nähert sich der spezifische Widerstand an den Wert des größten spezifischen Widerstands innerhalb der verwendeten Metallkomponenten. Der gemessene spezifische elektrische Widerstand der Filme unterschied sich hierbei um vier Größenordnungen.

Die Monoschichten aller Filmmaterialien (außer Bismut) wurden auf ihre zeitabhängige strukturelle Beständigkeit untersucht. Alle Monoschichten und auch Doppelschichten der Filme - außer aus Bismut hergestellte - zeigen Alterungserscheinungen. Zu den Alterungserscheinungen zählt die Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstands bis hin zum Quasi-Isolator und die Zunahme der Filmdicke  $d$  aufgrund der aufwachsenden (Hydr)oxidschicht an der Luftgrenzfläche. Bei Multischichten mit mehr als zwei Schichten  $N$  beobachtet man die quantitative Erhaltung des Flächenwiderstands und des spezifischen Widerstands innerhalb des Messzeitraums von ca. 70 Tagen. Daraus wird gefolgert, dass die beiden obersten Schichten passivierend wirken und die darunter befindlichen Schichten vor weiterer (Hydr)oxidation schützen.



Die aus Bismut (Bi) hergestellten Filme besitzen Eigenschaften, die bei keinem anderem verwendeten Metall oder metallischer Verbindung beobachtet werden konnten. Die Filme aus Bismut weisen, gegenüber allen anderen Filmen, keine Wiederholeinheiten auf, wie mittels Röntgenreflexion gezeigt werden konnte. Die Filme aus Bismut bieten außergewöhnliche elektrische Eigenschaften, wie die Photoaktivität. Die nachgewiesene Ionenleiteigenschaft ist ein Ergebnis aus Messungen der Temperatur- sowie der Luftfeuchtesensitivität. Nur bei den Filmen, hergestellt aus Bismut, konnte mittels Röntgendiffraktionsmessungen eine Oxidkomponente aus ionenleitfähigem  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. Die aus Bismut hergestellten Filme bestehen dabei hauptsächlich aus Bismutoxid.

Bei den, aus Bismut hergestellten, Filmen steigt die gemittelte optische Absorption (Spektrum: 330 – 2200 nm) linear mit der Schichtzahl N. Der optische Absorptionskoeffizient mit  $15,5\text{ }\mu\text{m}^{-1}$  ist, durch den nachgewiesenen relativ hohen Anteil an Metalloxid begründet, geringer als bei den übrigen Filmen. Beeindruckend sind die Reversibilität der Eigenschaften der Filme aus Bismut und die darauf beruhende Unempfindlichkeit gegenüber Alterungserscheinungen (etappenweise Untersuchung innerhalb von zwei Jahren), wie sie doch bei allen anderen Filmmaterialien festgestellt wurden. Für die Photoaktivität ist der nachgewiesene direkte Bandabstand der, als Halbleitermaterial klassifizierten, Filme aus Bismut und Bismutoxid verantwortlich.

Bei diesen Filmen ist die Änderung des Flächenwiderstands (und des spezifischen elektrischen Widerstands) primär von der Beleuchtungsstärke ( $\pm 2 \cdot 10^0 \dots 10^3\text{ k}\Omega$ , je nach Schichtzahl N) und sekundär von der umgebenden Luftfeuchtigkeit (bis zu  $\pm 5 \cdot 10^0\text{ k}\Omega$ , je nach Schichtzahl N) sowie der Temperatur (bis zu  $\pm 2 \cdot 10^0\text{ k}\Omega$ , je nach Schichtzahl N) abhängig. Bezogen auf den Ausgangszustand des Films bedeutet das, dass sich der Wert des elektrischen Widerstands durch Beleuchtung oder durch Temperaturerhöhung oder durch Luftfeuchtigkeitsreduktion stark verringert (-). D.h. es werden Ladungsträger generiert bzw. mobilisiert. Umgekehrt führt Abdunklung, Temperaturniedrigung sowie Luftfeuchtigkeitserhöhung zur Steigerung (+) des elektrischen Widerstands. D.h. die Ladungsträger rekombinieren bzw. relaxieren. Interessanterweise konnte beobachtet werden, dass Ladungsträger in viel kürzeren Zeiträumen generiert werden, als sie relaxieren können. Die möglichen Ursachen für dieses Materialverhalten wurden diskutiert.

Die Photoaktivität (Photoleitung) der Filme ermöglicht eine mathematische Erklärung der Filmeigenschaften mit den Charakterisierungsmethoden von Photowiderständen (Light-

Depending-Resistors). Die Eigenschaften der Photoaktivität, der Ionenleitfähigkeit sowie der Feuchtigkeitssensitivität der Filme lassen eine ganzheitliche Betrachtung zu, in der das Material als ein Mehrwege-Umweltsensor nutzbar ist. Mit einem Mehrwege-Umweltsensor können mehrere Parameter, wie die Beleuchtungsstärke, die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit simultan mit nur einem Sensor gemessen werden.

### Ausblick

Vorausblickend ist es noch erforderlich, die chemische Zusammensetzung der (Hydr)oxidschicht mit weiteren instrumentellen oder chemischen Methoden zu untersuchen. Ein großes Problem bei der Klärung dieser Frage ist die geringe Empfindlichkeit der Analysegeräte (z.B. XPS) für gebundene Elemente wie Wasserstoff in den Metall-Metallhydroxid-Heterostrukturen.

Die in dieser Arbeit präsentierten Langzeitmessungen geben Aufschluss über das Alterungsverhalten der Filme durch (Hydr)oxidation. Es wird diesbezüglich vorgeschlagen 2D-VHML in einer Schutzatmosphäre zu präparieren (siehe Eigenbau Klimakammer im Anhang A4). Im Anschluss daran muss das Präparat im integrierten Simulationsraum innerhalb der Klimakammer gelagert werden. Der Simulationsraum wird mit, in destillierten  $\text{H}_2\text{O}$  gelösten, volatilen Fluorophoren, beschickt. Dies könnte durch den Ultraschallvernebler realisiert werden. Die Fluorophore innerhalb der  $\text{H}_2\text{O}$  Gasphase adsorbieren an die 2D-VHML und werden schließlich in deren interne Strukturen eingebaut. Hierbei dienen die Fluorophore als eine Art Tracer für die Analyse des Schichtwachstums durch das Metallhydroxid. Das bereits mittels Röntgenreflexionsmessungen nachgewiesene Wachstum der Hydroxidschicht an der Luftgrenzfläche könnte dann mittels Fluoreszenzmikroskop in zeitlichen Intervallen, eventuell sogar in Echtzeit, untersucht werden.

Ersetzt man in diesem Gedanken das destillierte  $\text{H}_2\text{O}$  mit den Fluorophoren gegen schwereres (deuteriertes) Wasser, so ist die Untersuchung der Hydroxidschichten in den 2D-VHML mittels Neutronenreflexion ebenfalls vorstellbar.

Zukünftige Arbeiten könnten Präparationen mit höher schmelzenden Materialien wie Gold, Germanium und insbesondere ferromagnetischen Heusler-Legierungen thematisieren. Darüber hinaus gibt es noch einige andere, für die hier beschriebene Beschichtungsmethode potentielle aber akut toxische Elemente, wie Antimon, Cadmium, Tellur und Thallium. Bei der

Handhabung dieser Elemente ist die Arbeit innerhalb einer Sicherheitsatmosphäre verpflichtend. Diese Metalle sind für das beschriebene Abscheideverfahren prädestiniert, da ihre Eigenschaften (hohe Oberflächenspannung der flüssigen Phase, Ausbildung einer passivierende Oxidhaut sowie dessen Adhäsionsfähigkeit) den bisher vorgestellten Metallen sehr ähnlich sind. Darüber hinaus verfügen Antimon, Tellur und Germanium über eine Dichteanomalie ähnlich der erfolgreich verwendeten Elemente Gallium und Bismut. Interessant ist auch die Präparation mit Legierungen aus (niedrigschmelzenden) Seltenen Erden wie Cer und Europium, mit denen ferromagnetische Eigenschaften bei transparenten 2D-VHML hervorgerufen werden könnten.

Hinsichtlich der Präparationen von 2D-VHML aus Bismut bestehen weitere vielversprechende Eigenschaften dieser Filme. Entgegen den Präparaten aus Gallium und Gallium-enthaltenden Legierungen sind die Bismutfilme nicht wasserlöslich. Das führt dazu, dass eine Beschichtung durch Polymere aus einem Dip-Coating-Verfahren auf der Oberfläche der 2D-VHML aus Bismut erzeugt werden kann. Bei der Verwendung von Polyanilin (elektrisch leitfähiges Polymer) als Beschichtung ist eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei existierender Photoaktivität denkbar. Außerdem kann mittels der  $O_2$  – Ionenleitfähigkeit des nachgewiesenen Anteils an  $\delta\text{-Bi}_2O_3$  das Konstrukt aus 2D-VHML und Polymerbeschichtung zur Untersuchung der vertikalen Diffusion von  $H_2O$  Molekülen durch die Polymerbeschichtung genutzt werden. Die nachgewiesene Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der umgebenden Luftfeuchtigkeit macht dies möglich. Diffundieren wenig  $H_2O$  Moleküle durch die mittels Röntgenreflexionsmessung definierte Schichtdicke des Polymers, so ist der elektrische Widerstand des darunter befindlichen 2D-VHML aus Bismut niedriger, als wenn viele Moleküle bis zum Bismut vordringen würden. Die empirische Ermittlung der Proportionalität zwischen zeitabhängigem elektrischem Widerstand und der umgebenden Luftfeuchtigkeit ermöglicht eine neuartige Bestimmung des vertikalen Diffusionskoeffizienten des aufgetragenen Polymertyps.

Eine ingenieurtechnische Aufgabe liegt in der Automatisierung des Beschichtungsvorgangs. Über Förderbänder und Stellmotoren kann die Heizplatte samt Substrat bewegt und geneigt werden. Die Beschichtungsmethode für Multischichten funktioniert iterativ, es ist daher möglich über ein programmiertes Steuergerät den Prozess effizienter zu gestalten.

Um die Interpretation, ein metallisches Glas aus den metallischen Verbindungen, insbesondere aber aus dem Reinelement Gallium hergestellt zu haben, endgültig zu beweisen, sind weiterführende Untersuchungsmethoden notwendig.

Ein geeignetes Mittel zur Unterscheidung zwischen dem Zustand unterkühlter (amorpher) Flüssigkeit und dem Zustand des metallischen Glases ist die Neutronenbeugung [Zolotuchin]. Die Neutronenbeugung identifiziert periodische Muster im Bereich der Nahordnung von Atomen. Die aufgezeichnete Intensität der gestreuten Neutronen in Abhängigkeit des Streuwinkels liefert Daten, mit deren Hilfe radiale Verteilungsfunktionen der Atome im untersuchten Material berechnet werden können [Zolotuchin]. Mit dieser Methode sind glasartige Strukturen von amorphen (unterkühlten) Zuständen (in Metallen) eindeutig unterscheidbar.

Wenn mit der Neutronenbeugung die hier vorgestellten Ergebnisse zum Metallischen Glas bestätigt werden, so ist es mit der in dieser Arbeit etablierten Beschichtungsmethode „induzierter Filmkontraktion nach erzwungener Benetzung (iFCaFW)“ auch möglich, metallische Gläser aus bestimmten Elementen, wie hochreinem Gallium, gezielt herzustellen.

## **V. Anhang**

|    |   |     |
|----|---|-----|
| A1 | Grenzflächen Glassubstrat - flüssiges Metall - Luft am Beispiel Gallium ..... | 198 |
| A2 | Aufbau der Substrathalterung .....  | 199 |
| A3 | Bildstatistik zur Belegungsdichte Galliumtropfen / Gallium-(Hydr)oxid .....   | 201 |
| A4 | Fotos vom Eigenbau der Klimakammer und des Exsikkators .....                  | 202 |
| A5 | Aufnahmen optischer Mikroskopie an 2D-VHML aus Gallium und Bismut ....        | 203 |
| A6 | Gemessene (verbotene) Intrabandübergänge der 2D-VHML aus Bismut .....         | 204 |
| A7 | Parametertabelle der Fitfunktionen zur Analyse der Beleuchtungsmessung .      | 205 |
| A8 | Dunkelwiderstand $R_D$ des Bismutfilms mit $N = 2$ Schichten.....             | 206 |

## A1 Grenzflächen Glassubstrat - flüssiges Metall - Luft am Beispiel Gallium

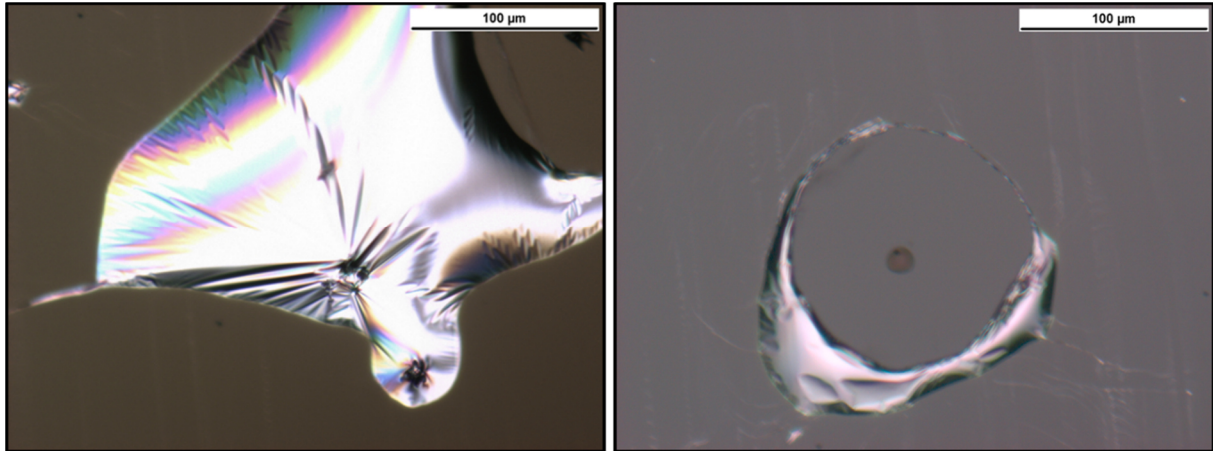


Abbildung A 1: Links: Galliumtropfen auf KaNa-Glassubstrat in 20facher Vergrößerung mit nahezu perfekter (folienartiger) Luftgrenzfläche. Defekte in Form von Staubpartikeln (Kristallisationskeime bspw. unten rechts im Bild) sind für die Schichtabscheidung zu vermeiden.

Rechts: Eine Monoschicht  $N = 1$  eines 2D-VHML aus Gallium auf KaNa-Glassubstrat in 20facher Vergrößerung. Zu sehen ist eine spontane heterogene Nukleationsentnetzung der abgeschiedenen Schicht aufgrund einer Anomalie im/auf dem Substrat. Topologische und chemische Defekte des Substrats sind durch optische Auswahl sowie mittels Reinigungsverfahren (RCA) vorzubeugen.

## A2 Aufbau der Substrathalterung

Für die Präparation werden zum Teil eigens entworfene Hilfsmittel benötigt. Diese bestehen im Wesentlichen, wegen der höheren Temperaturfestigkeit, aus vorzugsweise Quarzglas (Sung-Rim Europe GmbH, Bruchköbel, Deutschland), aber auch aus Kalk-Natron-Glas (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Germany) sowie Bauteilen aus Silicium (Cemat Silicon S.A., Warschau, Polen). Die Quarzglasplatte dient hierbei als Fundament des Aufbaus (Substrathalterung), sie hat die Maße 170 x 120 mm bei einer Dicke von 2mm. Darauf aufgeklebt sind mittels temperaturbeständigem Silikonkleber (SILICASIL 320, SILCA Service- und Vertriebsgesellschaft für Dämmstoffe mbH) Kalk-Natron-Glasobjektträger. Auf dem Glasobjektträger aufgeklebt sind unpolierte Siliciumwaferstücke. Der Aufbau wird bei entsprechender Metall-/ Verbindungsabhängiger Temperatur  $T_{\text{subs}}$  (Tabelle 1) auf der Heizplatte gelagert und temperiert. Insgesamt sind zwei baugleiche Heizplatten (VELP Scientific, Bohemia, NY 11716 - U.S.) notwendig. Neben der Heizplatte für die Substrathalterung (Heizplatte Nr. 2), welche mit  $T_{\text{subs}}$  betrieben wird, ist eine weitere Heizplatte zum aufschmelzen und temperieren des Metalls / Verbindung (Heizplatte Nr. 1) notwendig. Die Abbildung A 2 zeigt Fotografien zur Übersicht der notwendigen Instrumente bzw. Hilfsmittel.

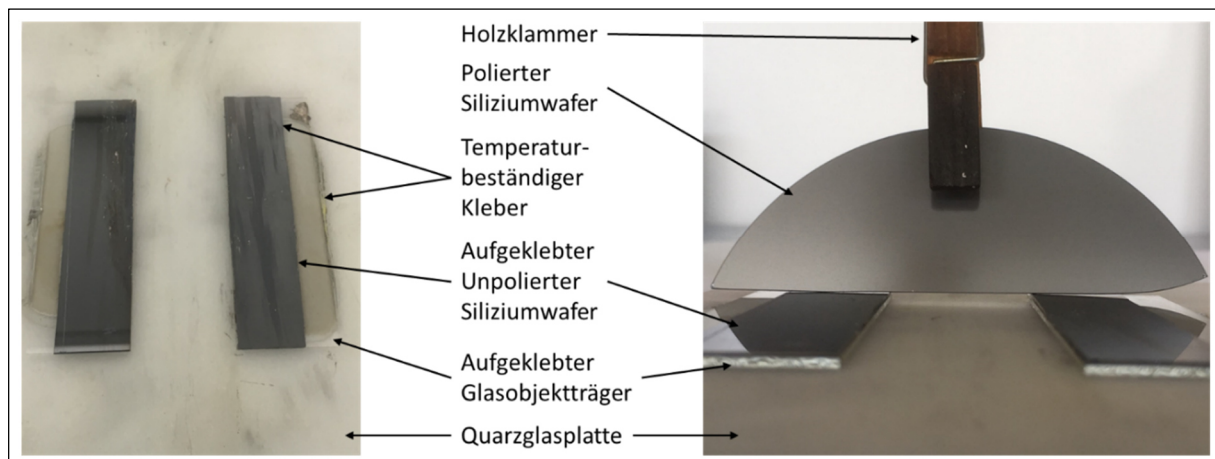


Abbildung A 2: Foto der Substrathalterung (links: Aufsicht ohne Abstreicher; rechts: Frontalansicht mit Abstreicher) mit Beschreibung der Bauteile. Die Substrathalterung lagert auf Heizplatte Nr. 2.

Die obige Abbildung A 2 zeigt die entworfene Substrathalterung. Das zu beschichtende Glassubstrat wird im Kanal zwischen den unpolierten Siliciumwafern bei konstantem

Vorschub hindurch geschoben. Der Polierte Siliciumwafer, welcher mittels Holzklammer gehalten wird, dient als Abstreicher des flüssigen Metalls / Verbindung und verändert den Kontaktwinkel des flüssigen Metalls / Verbindung auf dem Substrat. Der partiell (-wenig) benetzende Metall- / Verbindungs – Tropfen wird somit zur Benetzung des Substrats durch einen stabilen Film ( $d = 1,5 - 2 \text{ mm}$ ) gezwungen.



### A3 Bildstatistik zur Belegungsdichte Galliumtropfen / Gallium-(Hydr)oxid

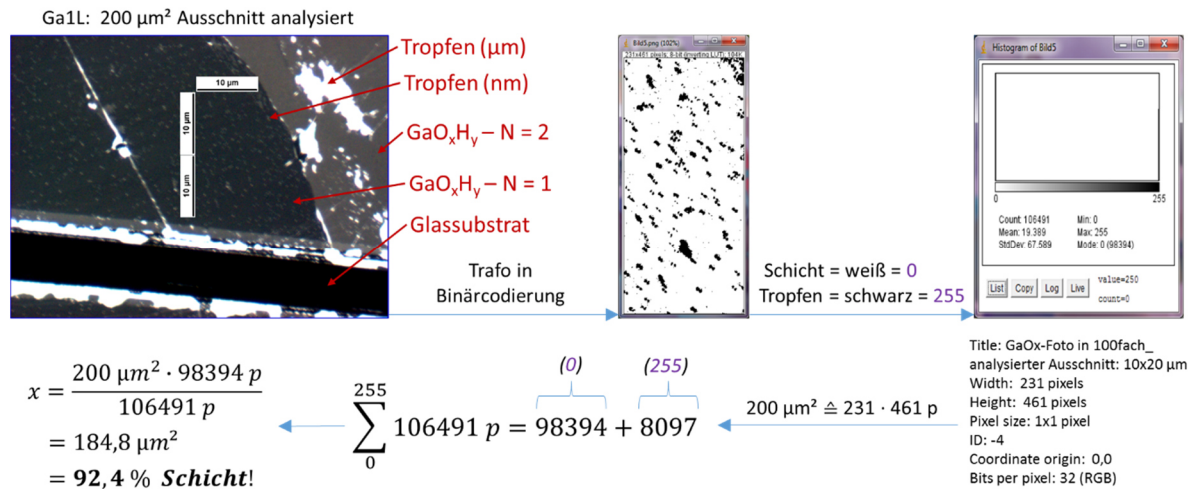


Abbildung A 3: Dargestellt ist die Vorgehensweise bei der Analyse zur Belegungsdichte von Galliumtröpfchen auf einer Monoschicht  $\text{Ga}/\text{GaO}_x\text{H}_y$  ( $N = 1$ ) bei einer ausgewählten Fläche von  $A = 200 \mu\text{m}^2$ . Die Vergrößerung der Mikroskopieaufnahme beträgt Faktor 100. Sichtbare Bestandteile sind namentlich gekennzeichnet. Der abgebildete Maßstab beträgt jeweils 10  $\mu\text{m}$ . Die Auswertung der Mikroskopiebilder wurde mit der, von Wayne Rasband, in Java programmierten Software ImageJ vorgenommen.

#### A4 Fotos vom Eigenbau der Klimakammer und des Exsikkators

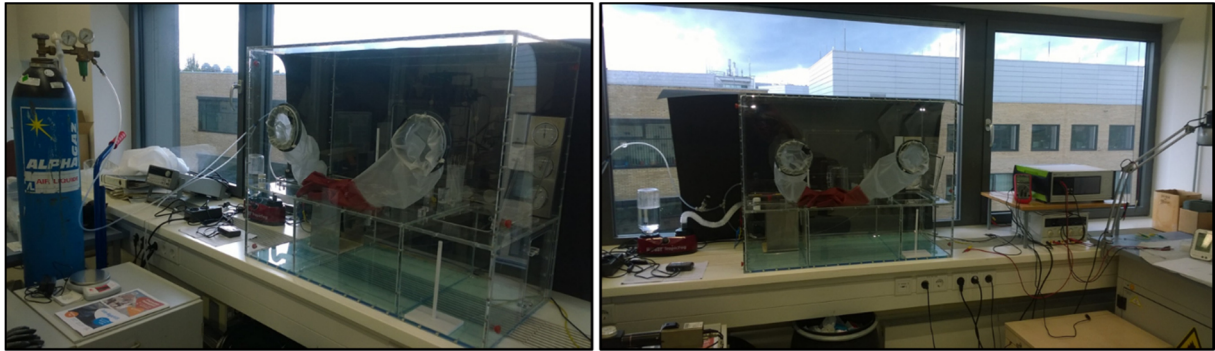


Abbildung A 4.1: Eigenbau Klimakammer mit Präparationsbereich und Kammer zur Simulation von Temperatur- und Luftfeuchteveränderung (unten links integriert). Verbaut ist ein Klima-Regelkreis mit entsprechenden Sensoren sowie Aktoren in Form eines Infrarot-Keramikheizstrahlers und eines Ultraschallverneblers zur Temperatur (T)- und Luftfeuchtereulierung (H). Die Toleranz liegt bei  $T = \pm 2 \text{ K}$  und  $H = \pm 4 \%$ . Die elektrischen Eigenschaften können in Echtzeit mittels Kombigerät aus Wellenformgenerator mit digitalen Ampere- und Voltmetern (rechts im Bild) aufgezeichnet werden. Optional besteht die Möglichkeit die Kammer mit einem Schutzgas wie  $\text{N}_2$  zu fluten (links im Bild), um unter  $\text{O}_2$  – Ausschluss präparieren bzw. messen zu können.

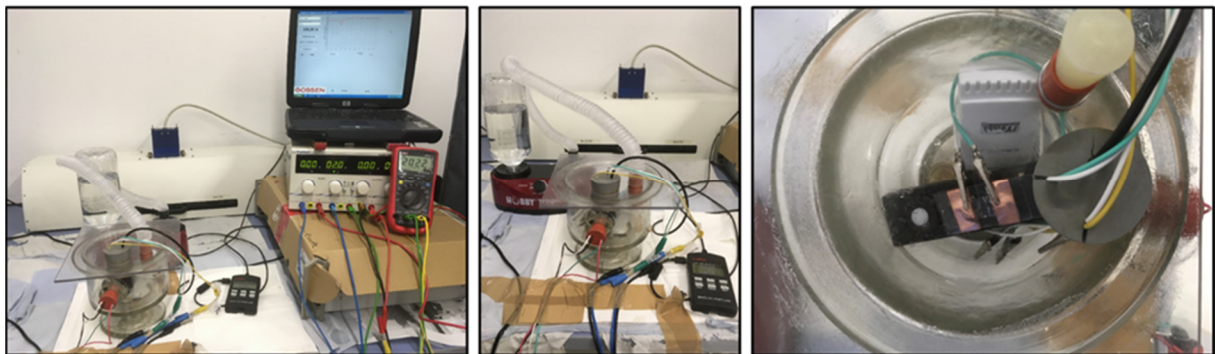


Abbildung A 4.2: Umgebauter Exsikkator zur simultanen Messung der Parameter Temperatur, Luftfeuchte, Bestrahlungsstärke und elektrischer Leitfähigkeit von bis zu 4 anschließbaren Filmen. Die Luftfeuchtigkeit kann durch  $\text{P}_2\text{O}_5$  bis zu  $H < 2\%$  reduziert werden. Die genannten Parameter sind auch durch Heizplatte, Ultraschallvernebler und diverse Lampen extern einstellbar. Durch entsprechende Sensoren ( $E_v$ , T, H, DC-Leitfähigkeit) ist es unter Verwendung der jeweiligen PC - Software möglich Zeitreihen der genannten Parameter aufzuzeichnen.

## A5      Aufnahmen optischer Mikroskopie an 2D-VHML aus Gallium und Bismut

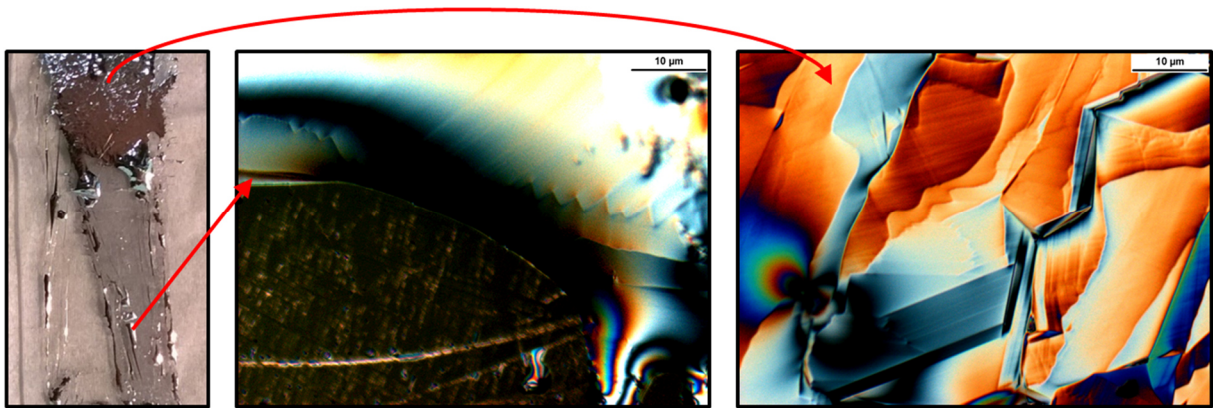


Abbildung A 5.1: Mikroskopische (Auflicht-) Aufnahmen von Gallium im Volumen.

Die Maßstäbe betragen 10 µm.

Links: die 10fache Vergrößerung zeigt ein KaNa-Glassubstrat mit Gallium als makroskopischer Film (oben) sowie einer Ga/GaO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> Beschichtung mit N = 1 (linke Hälfte) und N = 2 (rechte Hälfte).

Mitte: Ein makroskopischer Galliumtropfen in 100facher Vergrößerung. Darin zu erkennen, ein Kristallisationsansatz (Zick-Zack-Linie) unterhalb der soliden Oxidschicht an der Luft-Grenzfläche.

Rechts: Die Oberfläche eines makroskopischen Galliumfilms mit orthorhombischen Kristallstrukturen, welche dem Polymorph  $\alpha - \text{Ga I}$  zuzuordnen sind. Die Aufnahme wurde mit Polarisationsfiltern durchgeführt.

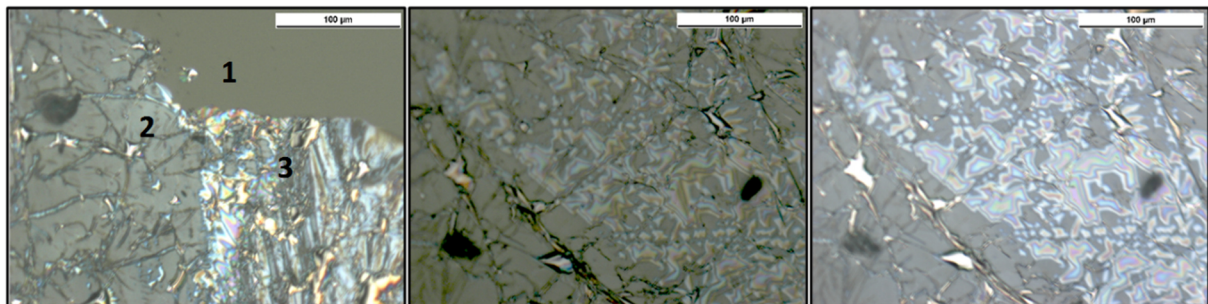


Abbildung A 5.2: Mikroskopische (Auflicht-) Aufnahmen eines 2D-VHML aus Bismut in 20facher Vergrößerung. Die Maßstäbe betragen 100 µm.

Links: Aufnahme mit Polarisationsfilter. Gekennzeichnet sind drei Bereiche im Bild. Das obere Drittel (1) ist unbeschichtetes Kalk-Natron-Glassubstrat, das linke Drittel (2) ist die erste Schicht N = 1 und das rechte Drittel (3) zeigt die darauf abgeschiedene zweite Schicht (N = 2) aus Bi/BiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> mit farblich abgesetzten Interferenzerscheinungen.

Mitte: Aufnahme mit dem Polarisationsfilter an einer andere Fläche der Doppelschicht (N = 1) desselben Films. Zu sehen sind hier ebenfalls Interferenzerscheinungen.

Rechts: Dieselbe Fläche wie in Abbildung Mitte, jedoch ohne Verwendung eines Polarisationsfilters, um zu demonstrieren, dass die farbigen Abschnitte keine Polarisationseffekte sind, sondern dass die Interferenzen bei 2D-VHML aus Bismut durch interne mechanische Spannungen der Schichten hervorgerufen werden.

## A6 Gemessene (verbotene) Intrabandübergänge der 2D-VHML aus Bismut

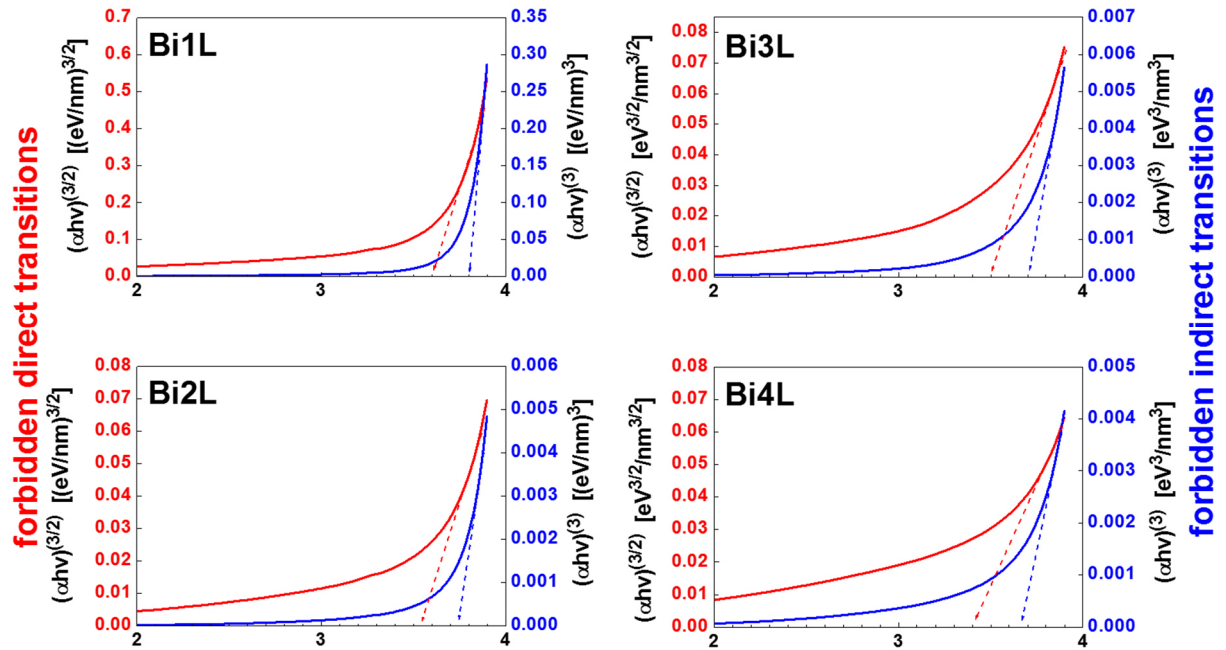


Abbildung A 6: Verbotene direkte (rote Graphen) und verbotene indirekte (blaue Graphen) Übergänge für 2D-VHML aus Bismut für die Schichten  $N = 1 - 4$ . Geschlossene Linien sind Messpunkte, der gestrichelte Pfeil ist eine Extrapolation dessen Schnittpunkt mit der Abszisse den Wert des Intrabandübergangs in [eV] des Bismutfilms angibt.



## A7 Parametertabelle der Fitfunktionen zur Analyse der Beleuchtungsmessung

Abbildung A 7: Parametertabelle Beleuchtungsmessung

| Konditionen: H = 3% r.h., T = 33 °C, Ev = 6klx |             |                            |   |            |   |
|--|-------------|----------------------------|---|------------|---|
| Proben   | Zustand     | Phase                      | Parameter   | Resultat   | Berechnungen  |
| Bi1L   | Beleuchtet  | lin.: $Rs=a+b*t$           | a: Schnittpkt.                                    | 755000,00  |   |
|  |             |                            | b: Steigung                                       | -190000,00 |   |
|  |             | exp: $Rs=A1*exp(-t/t1)+y0$ | A1: Amplitude                                     | 1724768,00 |   |
|  |             |                            | t1: Dämpfungskonstante (Humidityabhängig?)        | 17,90      |   |
|  |             |                            | y0: Offset (=Sättigungswert Rs) (Ev abhängig?)    | 518380,00  |   |
|  | Abgedunkelt | loga: $Rs=a-b*ln(t+c)$     | a: y-Wert f. Tangentenpkt.                        | 404303,00  |   |
|  |             |                            | b: Wert 1te Abl. d. Pkts. [1-c; a] = Steig. Tang. | -36228,00  |   |
|  |             |                            | c: Startwert x-Achse                              | -451,00    |   |
|  |             | lin.: $Rs=a+b*t$           | a: Schnittpkt.                                    | 550000,00  | Zeitraum zum Erreichen des Ursprungswerts von Rs:                               |
|  |             |                            | b: Steigung                                       | 90,00      | $(Rs-a)/b = t \rightarrow (2,19415E7-55E4)/90 = 165 \text{ d}$                  |
| Bi2L   | Beleuchtet  | lin.: $Rs=a+b*t$           | a: Schnittpkt.                                    | 14547,00   |   |
|  |             |                            | b: Steigung                                       | -95,00     |   |
|  |             | exp: $Rs=A1*exp(-t/t1)+y0$ | A1: Amplitude                                     | 4800,00    |   |
|  |             |                            | t1: Dämpfungskonstante (Humidityabhängig?)        | 77,00      |   |
|  |             |                            | y0: Offset (=Sättigungswert Rs) (Ev abhängig?)    | 8852,00    |   |
|  | Abgedunkelt | loga: $Rs=a-b*ln(x+c)$     | a: y-Wert f. Tangentenpkt.                        | 8543,00    |   |
|  |             |                            | b: Wert 1te Abl. d. Pkts. [1-c; a] = Steig. Tang. | -159,00    |   |
|  |             |                            | c: Startwert x-Achse                              | -496,00    |   |
|  |             | lin.: $Rs=a+b*x$           | a: Schnittpkt.                                    | 9165,00    | Zeitraum zum Erreichen des Ursprungswerts von Rs:                               |
|  |             |                            | b: Steigung                                       | 0,45       | $(Rs-a)/b = t \rightarrow (14538,18545-9165)/0,45 = 8 \text{ d}, 7 \text{ h}$   |
| Bi3L   | Beleuchtet  | lin.: $Rs=a+b*x$           | a: Schnittpkt.                                    | 16652,00   |   |
|  |             |                            | b: Steigung                                       | -38,80     |   |
|  |             | exp: $Rs=A1*exp(-x/t1)+y0$ | A1: Amplitude                                     | 2512,00    |   |
|  |             |                            | t1: Dämpfungskonstante (Humidityabhängig?)        | 263,00     |   |
|  |             |                            | y0: Offset (=Sättigungswert Rs) (Ev abhängig?)    | 12288,00   |   |
|  | Abgedunkelt | loga: $Rs=a-b*ln(t+c)$     | a: y-Wert f. Tangentenpkt.                        | 11929,00   |   |
|  |             |                            | b: Wert 1te Abl. d. Pkts. [1-c; a] = Steig. Tang. | -124,00    |   |
|  |             |                            | c: Startwert x-Achse                              | -1586,00   |   |
|  |             | lin.: $Rs=a+b*t$           | a: Schnittpkt.                                    | 11902,00   | Zeitraum zum Erreichen des Ursprungswerts von Rs:                               |
|  |             |                            | b: Steigung                                       | 0,40       | $(Rs-a)/b = t \rightarrow (16891,89189-11902)/0,4 = 8 \text{ d}, 16 \text{ h}$  |
| Bi4L   | Beleuchtet  | lin.: $Rs=a+b*t$           | a: Schnittpkt.                                    | 54160,00   |   |
|  |             |                            | b: Steigung                                       | -835,00    |   |
|  |             | exp: $Rs=A1*exp(-t/t1)+y0$ | A1: Amplitude                                     | 17000,00   |   |
|  |             |                            | t1: Dämpfungskonstante (Humidityabhängig?)        | 70,00      |   |
|  |             |                            | y0: Offset (=Sättigungswert Rs) (Ev abhängig?)    | 19801,00   |   |
|  | Abgedunkelt | loga: $Rs=a-b*ln(t+c)$     | a: y-Wert f. Tangentenpkt.                        | 12923,00   |   |
|  |             |                            | b: Wert 1te Abl. d. Pkts. [1-c; a] = Steig. Tang. | -2232,00   |   |
|  |             |                            | c: Startwert x-Achse                              | -407,00    |   |
|  |             | lin.: $Rs=a+b*t$           | a: Schnittpkt.                                    | 22437,00   | Zeitraum zum Erreichen des Ursprungswerts von Rs:                               |
|  |             |                            | b: Steigung                                       | 5,43       | $(Rs-a)/b = t \rightarrow (58606,46842-22437)/5,43 = 4 \text{ d}, 15 \text{ h}$ |

## A8 Dunkelwiderstand $R_D$ des Bismutfilms mit $N = 2$ Schichten

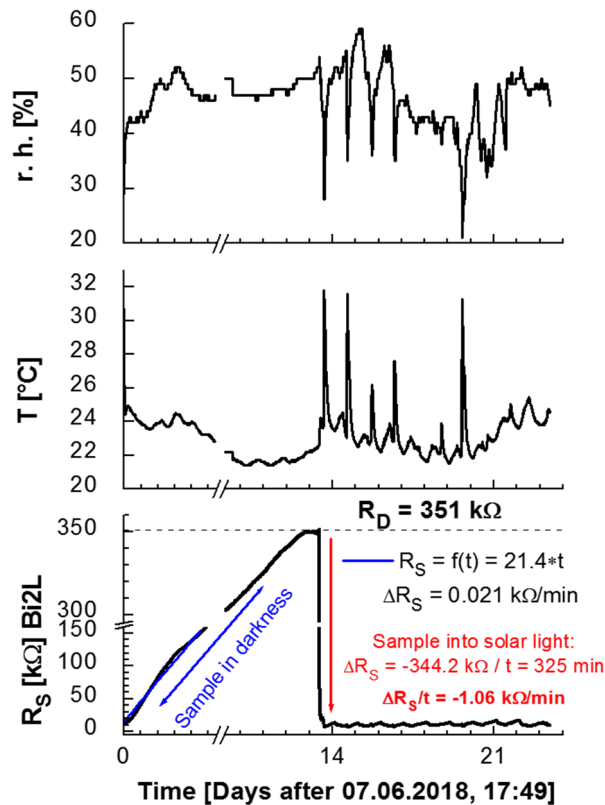


Abbildung A 8: Messung des Dunkelwiderstands  $R_D$  bei freien Umgebungsbedingungen von  $T$  und  $H$  am Bismutfilm  $N = 2$ . Die konstante Spannung während der Messung beträgt  $U = 2\text{V}$ . Der Flächenwiderstand startet bei ca.  $8 \text{ k}\Omega$  und erreicht mit  $0.021 \text{ k}\Omega/\text{min}$  zwischen Tag 13 und 14 eine Sättigung bei  $351 \text{ k}\Omega$ . Während der gesamten Abdunklung (blauer Pfeil) sind die Oszillationen des Flächenwiderstands unterbunden. Abrupte Beleuchtung (roter Pfeil) führt mit  $-1.06 \text{ k}\Omega/\text{min}$  zurück zum Ausgangszustand des Flächenwiderstands bei ca.  $8 \text{ k}\Omega$ . Daran anschließend ist die Tag-Nacht-Oszillation wieder erkennbar.